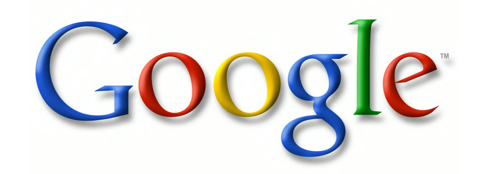
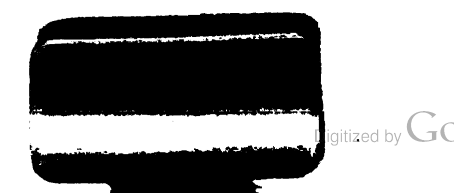



UC-NRLF
$B 31 841
18228



Die Viskose,

ihre

Herstellung, Eigenschaften und Anwendung.

Mit besonderer Berücksichtigung
ihrer Verwertung für textil-industrielle Zwecke.

Von

Dr. B. M. Margosches
in Brünn.

Zweite neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage von:
„Ueber die Viskose mit besonderer Berücksichtigung
ihrer Verwertung in der Textil-Industrie".

Revidierte, ergänzte und mit einem Anhange versehene Sonder-Ausgabe aus:
Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie Jahrg. VII (1903/04), VIII (1904/05),
IX (1905/06).





Leipzig.
Verlag der Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie.
L. A. Klepzig.
1906.

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Vorwort.

Im vierten Jahrgang der „Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie“ (1900/01) wurde von mir eine monographische Bearbeitung des Viskose-Gebietes veröffentlicht, welche auch als Sonder-Abdruck im Buchhandel erhältlich war. Das grosse Interesse, welches, mit Recht, immer mehr und mehr diesem jüngsten Zweige der chemischen Technologie der Cellulose entgegengebracht wurde, brachte es mit sich, dass die kleine vorrätig gewesene Auflage dieser Schrift bald vergriffen war und somit weitere Bestellungen derselben ihrer Erledigung nicht mehr zugeführt werden konnten.

Ich habe nun im Auftrage des Verlegers der genannten Zeitschrift eine zweite neubearbeitete und bedeutend erweiterte Auflage verfasst und hoffe, dass auch diese, ähnlich wie dies bei der ersten der Fall war, im Leserkreise eine günstige Beurteilung finden wird.

Die Neuauflage zerfällt in zwei Teile: Im ersten Teile werden die auf dem Gebiete der Viskose erschienenen Veröffentlichungen an der Hand genauer Literaturangaben übersichtlich und, soweit als möglich, kritisch wiedergegeben. Im zweiten Teile, welcher als „Anhang“ bezeichnet, wird eine Literaturübersicht auf dem Gebiete der Viskose geliefert. Aus der Patentliteratur wurden nur die deutschen Reichs-Patentschriften wörtlich wiedergegeben, da ja diese am ehesten ein technisch-wissenschaftliches Interesse beanspruchen. Ein allerdings nicht ganz vollständiges Verzeichnis der diesbezüglichen Patente in mehreren Staaten wurde den deutschen Patentschriften angehängt. Der den Schluss des Anhanges bildende Abschnitt „Periodische Literatur“, welcher einen Beweis liefert, wie umfangreich die Literatur über diesen Gegen-

stand bereits ist, dürfte so manchem Leser willkommen sein und ihm ein eingehendes Studium dieses Gebietes ermöglichen.

Durch Überprüfung einiger Literaturangaben konnte so manche Aufklärung gegeben werden. Auch die in den verschiedenen Fachzeitschriften geübten Kritiken wurden, soweit diese begründet waren, des Öfteren auch wörtlich zitiert.

Verfasser ist sich bewusst, dass der Viskose heute nicht mehr jenes allgemeine Interesse zukommt, welches vor einigen Jahren noch berechtigt war; dagegen tauchen aber wieder Neuerungen auf, die ihr speziell auf dem Gebiete der Textil-Industrie eine schöne Zukunft prognostizieren.

Die meisten die Viskose betreffenden technischen Verfahren, die bisher ausgearbeitet worden sind, rühren noch grösstenteils von den Entdeckern der Viskose und von ihren Mitarbeitern her; vielleicht wird eine systematische Zusammenfassung des bisher Bekannten auf diesem Gebiete auch dazu dienen, Fernstehende in dasselbe einzuführen und zur Mitarbeit anzuregen. Sollte sich dies, wenn auch nur in vereinzelten Fällen, erreichen lassen, so würde das besonders ins Auge gefasste Ziel des Verfassers erreicht sein.

Für das liebenswürdige Entgegenkommen bei der Durchführung der Korrekturen bin ich den Herren Redakteuren der Zeitschrift für die gesamte Textil-Industrie, insbesondere Herrn **Max Dumont**, und ferner der Verlagsbuchhandlung zu grossem Danke verpflichtet.

B. M. Margosches.

Einleitung.

Unter **„Viskose“** bezeichnet man nach *Charles Frederic Cross, Edward John Bevan* und *Clayton Beadle* **die wässerige Lösung** des aus Cellulose, Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff hergestellten **Alkalisalzes der Alkalicellulose-Xanthogensäure.**[1])

Die **Entdeckung der „Viskose“** durch die oben genannten Forscher, die sich bekanntlich auf dem Gebiete der Cellulose-Chemie grosse Verdienste erworben haben, rührt, wie aus dem Britischen Patent No. 8700/1892 hervorgeht, aus dem Jahre **1892.**[2])

Die **Isolierung** des **„Alkalisalzes der genannten Säure“** gelang jedoch wegen der grossen Schwierigkeiten, die hierbei zu überwinden waren, erst im Jahre **1901.**

Die gewerbliche Anwendung der **„Viskose“** beruht auf der Zersetzlichkeit dieser Verbindung, welche sowohl freiwillig, wie insbesondere unter dem Einflusse physikalischer, beziehungsweise chemischer Agentien vor sich geht. Die abgeschiedene Cellulose, von *Cross, Bevan* und *Beadle* als **„Viskoid“** bezeichnet,

---

[1]) Eine genauere Bestimmung des Begriffes „Viskose“ kann hier noch nicht gegeben werden.

[2]) *L. Darmstädter* und *R. Du Bois Reymond* verzeichnen in ihrem Werke „Viertausend Jahre Pionier-Arbeit in den exakten Wissenschaften“, Berlin, J. A. Stargard, 1903, entsprechend dem D. R.-P. No. 70999 vom 13. Januar 1893, auf Seite 292 desselben die Entdeckung der Viskose „im Jahre 1893“. Dem Britischen Patente No. 8700 vom 7. Mai 1892 zufolge wäre die gemachte Angabe zu berichtigen. — In *F. M. Feldhaus*' „Lexikon der Erfindungen und Entdeckungen auf dem Gebiete der Naturwissenschaften und Technik“, Heidelberg, C. Winter 1904, wird die Entdeckung der Viskose nicht registriert.

ist von anderer Beschaffenheit als die ursprünglich zur Verwendung gelangende Cellulose, sie ist strukturlos und amorph und viel reaktionsfähiger als die gewöhnliche Cellulose. Die **„Viskose“** erscheint somit als eine plastische Art der Cellulose, welche gestattet, dieser letzteren jede beliebige Gestalt zu geben.

Die übliche, bei der Abfassung von Monographien über Produkte, die sich einer technischen Anwendung erfreuen, stets eingehaltene Anordnung des Inhaltes, hat sich auch für die „Viskose“ als die zweckmässigste erwiesen, und wurden daher zunächst die Rohmaterialien einer kurzen Besprechung unterzogen, dann die bei der Viskosefabrikation in Betracht kommenden Zwischenprodukte, insbesondere in theoretischer Hinsicht, besprochen. Es folgen nun die ausführlichen Kapitel „Herstellung und Eigenschaften der Viskose“ und „Verarbeitung und Anwendung der Viskose“. Die ursprüngliche Absicht, auch über die Untersuchungsmethoden auf diesem Gebiete (Untersuchung der Rohmaterialien, Zwischen- und Endprodukte, Betriebskontrolle usw.) Mitteilung zu machen, wurde nachträglich fallen gelassen, da in verschiedenen Werken der organischen bezw. analytischen Chemie die Untersuchungsmethoden der Cellulose, der Alkalien, des Schwefelkohlenstoffs ausführlich beschrieben, und jene Methoden, die bei der Betriebskontrolle der Viskosefabrikation in Betracht kommen, auch aus den Abschnitten II und III zu entnehmen sind. Die genaue Bearbeitung eines solchen Abschnittes erfordert noch viel experimentelles Material und dürfte erst zu einem späteren Zeitpunkte geliefert werden können.



I. Die Rohmaterialien der Viskosefabrikation.

Einiges über die Eigenschaften derselben.

In der Viskose-Fabrikation gelangen folgende Rohmaterialien zur Verwendung:

a) Cellulose, und zwar unmittelbar als solche, oder in Form von Hydrocellulose. (Vergl. auch Abschnitt III.)

b) Alkalihydroxyd bezw. -lauge,

und c) Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffdisulfid).

Obwohl die Kenntnis der Eigenschaften der eben genannten Materialien als bekannt vorausgesetzt werden könnte, so erscheint es zweckmässig, einiges hier kurz hervorzuheben. Eine auch nur kursorische Besprechung der Herstellung der oben genannten Materialien weicht zu sehr aus dem Rahmen dieser monographischen Bearbeitung ab und muss daher unterlassen werden; dagegen dürfte der Hinweis auf einige diesbezügliche wichtigere Literaturquellen am Platze sein und soll daher an entsprechender Stelle angeführt werden.

a) Cellulose.

Die Cellulose bildet den Hauptbestandteil der Zellwandungen aller Pflanzen und zeigt eine organisierte Struktur; in ganz jungem Zustand bestehen die Membranen aus „fast reiner Cellulose", in älteren Organen ist die Cellulose der Zellwände von „inkrustierenden Substanzen" durchwachsen.

In manchen Lehrbüchern findet man die Angabe, dass die Baumwollfaser in völlig ausgereiftem Zustande „beinahe gänzlich aus reiner Cellulose" bestehe; diese Angabe ist nach *Oppel*[1]) als unrichtig zu bezeichnen.

---

[1]) *A. Oppel,* „Die Baumwolle, nach Geschichte, Anbau, Verarbeitung und Handel, sowie nach ihrer Stellung im Volksleben und

Zufolge zuverlässigster Analysen amerikanischer Baumwolle — die auf der landwirtschaftlichen Versuchsstation des Staates Tennessee ausgeführt wurden — sind etwa ein Sechstel bis ein Siebentel „andere Stoffe" als Cellulose in der Baumwolle vorhanden.

Eine Analyse der Tennessee-Station hatte beispielsweise das folgende Ergebnis:

Cellulose	83,71	Proz.
Proteïn	1,50	„
Stickstofffreier Extrakt . .	5,79	„
Fett	0,61	„
Wasser	6,74	„
Asche	1,65	„

Bei anderen Untersuchungen hat es sich gezeigt, dass auch in den reinsten und besten Baumwollproben nicht mehr als höchstens 87 Proz. reiner Cellulose enthalten sind.[1])

Zur technischen Darstellung der Cellulose benutzt man Materialien, welche von der Natur oder der Industrie geliefert werden und schon zum grössten Teil aus Cellulose bestehen.[2])

in der Staatswirtschaft". Leipzig, Duncker & Humblot. 1902. Vgl. insbesondere Kapitel IV: „Die Baumwollfaser, ihre Entwicklung und Beschaffenheit" (Seite 106).

[1]) Op. cit. pag. 123.

[2]) Vgl. insbesondere:

H. Müller, „Die Pflanzenfaser und ihre Aufbereitung für die Technik". Braunschweig, F. Vieweg und Sohn. 1876.

M. Schubert, „Die Cellulosefabrikation" (Zellstoffabrikation). Zweite Auflage. Berlin, M. Krayn. 1897. Dritte Auflage 1905.

C. Hofmann, „Handbuch der Papierfabrikation". Zweite Auflage. 2 Bände. Berlin, Verlag der Papier-Zeitung. 1891—97. Abschnitt „Cellulose". Bd. II S. 1053.

Muspratt, „Technische Chemie". Vierte Auflage. Braunschweig, Vieweg & Co. 1896. Band 6, S. 1670. (Abschnitt „Cellulose", bearbeitet von *F. Stohmann*.)

Cross and *Bevan* (C. F. Cross, E. J. Bevan and C. Beadle), „Cellulose". An outline of the Chemistry of the Structural Elements of Plants with reference to their natural history and industrial uses. London, Longmans, Green and Co. 1895.

Cross et *Bevan*, „La Cellulose". (Etude de la Cellulose au point de vue chimique et de ses rapports avec l'histoire naturelle et les usages industriels.) Traduction française d'après l'Edition anglaise de 1895 par *R. G. Lévy* et *E. Thomas*, „Revu et mis à jour par les auteurs". Paris, Masson et Cie. 1900.

E. Kirchner, „Das Papier. Die Geschichte der Papierindustrie und Allgemeines über Papier; die Rohstofflehre der Papierindustrie". Drei Bände. Biberach 1897—99.

O. Lueger, „Lexikon der gesamten Technik". Dritter Band.

Die chemische Substanz „Cellulose" wird von chemischen Agentien mit Ausnahme von einigen Säuren und von Alkalilaugen von bestimmter Konzentration schwer angegriffen[1]), dieselbe ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich. Sie ist dagegen in Schweizers Reagens, welches man durch Digerieren von konzentrierter Ammoniaklösung mit Kupferhydroxyd oder mit metallischem Kupfer bei Luftzutritt erhält, wie auch in salzsaurer Zinkchloridlösung löslich.[2])

Die Eigenschaft der Cellulose, sich in den oben genannten Agentien zu lösen, wird bekanntlich technisch in mannigfacher Weise verwertet. Zur diesbezüglichen näheren Orientierung sei insbesondere auf die vorzüglichen Werke von *K. Süvern*[3]) und *H. Silbermann*[4]) verwiesen; es würde zu weit führen, wollte man hier die verschiedenen Verfahren, denen die obengenannte Eigenschaft der Cellulose als Grundlage dient, aufzählen.

Durch Einwirkung von Säuren, schon durch verdünntere bei anhaltender Einwirkung, entsteht eine hydratisierte Cellulose, „Hydrocellulose" genannt.[5]) Dieselbe ist viel reaktionsfähiger

---

S. 14. (Abschnitt „Cellulose", bearbeitet von *T. F. Hanausek.*) Stuttgart und Leipzig, Deutsche Verlags-Anstalt.

J. Bersch, „Cellulose, Celluloseprodukte und Kautschuksurrogate" Wien und Leipzig, Hartleben. 1903.

R. Escales, „Die Schiessbaumwolle." Leipzig. Veit & Comp. 1905.

H. Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie". Fünfte Auflage. Hannover, Gebr. Jänecke. 1903. Seite 499.

F. Fischer, „Handbuch der chemischen Technologie". 15. Auflage. Leipzig, Wiegand. 1902 II. Teil.

[1]) Vgl. *V. Meyer* und *P. Jacobson,* „Lehrbuch der organischen Chemie". Leipzig, Veit & Co. 1893. Band I, S. 931. — *B. Tollens,* „Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate". Breslau, E. Trewendt. 1888 Bd. I und 1895 Bd. II.

[2]) In neuester Zeit sind noch andere Lösungsmittel für Cellulose bekannt geworden, diese besitzen bisher nur theoretisches Interesse.

[3]) *K. Süvern,* „Die künstliche Seide". Ihre Herstellung, Eigenschaften und Verwendung. Berlin, Springer. 1900.

[4]) *H. Silbermann,* „Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern 1885—1900". Zweiter Teil: „Verfahren und Methoden". Dresden, G. Kühtmann. 1903.

[5]) *Girard,* Annales de chimie et physique [6] 24 (1891), 352. Bezüglich des Verhaltens von Cellulose gegen verschiedene Säuren der anorganischen Reihe (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) und der organischen Reihe (Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure), insbesondere gegen verschiedene Konzentrationsstufen dieser, vgl. die bereits zitierte Literatur wie auch:

C. F. Cross und *E. J. Bevan,* „Researches on Cellulose 1895 bis 1900", London 1901. (Vgl. auch Abschnitt III.)

G. Bornemann, Wochenbl. für Papierfabr. 32 (1901) 1.

wie die ursprünglich vorhandene Cellulose und wird daher in der Technik des öfteren von dieser Umwandlung Gebrauch gemacht. So z. B. bei der Fabrikation von Nitrocellulose, Celluloseacetat, Kunstseide usw. usw.[1])

Gegen verdünnte Alkalilaugen, welche tierische Fasern leicht lösen und zersetzen, ist Cellulose sehr beständig und beruht bekanntlich darauf das Bleichen der Pflanzenfaser. Konzentrierte Alkalilaugen wirken energisch ein, so dass die Cellulose hierbei eine Veränderung erleidet. Es erscheint zweckmässig, um Wiederholungen zu vermeiden, das Verhalten der Cellulose gegen konzentrierte Alkalilaugen im Zusammenhange mit der Erörterung der Alkalicellulose im Abschnitte II zu besprechen.

Erwähnt sei ferner, dass mit dem Namen „Oxycellulose“ die durch Behandeln von Cellulose mit den verschiedensten Oxydationsmitteln erhaltenen Produkte bezeichnet werden.[2])

Von den empirischen Formeln, mit denen die Cellulose bezeichnet wird, „$C_6H_{10}O_5$“ und „$C_{12}H_{20}O_{10}$“, will ich bei Anführung von Reaktionsgleichungen der besseren Übersichtlichkeit halber mich zum grossen Teil der einfacheren Formel bedienen. Die Molekulargrösse der Cellulose ist uns ja noch gänzlich unbekannt und es ist daher nur Sache der Bequemlichkeit, wenn die einfachere Formel vorgezogen wird.[3])

b) Alkalihydroxyd bez. -lauge.

Von den Alkalihydroxyden wird in der Viskosefabrikation nur das Natriumhydroxyd (Ätznatron, NaOH), und zwar stets in wässeriger Lösung (Natronlauge) verwendet.

---

[1]) Über die verschiedenen Darstellungsarten und Eigenschaften der Hydrocellulose wird in den folgenden Abschnitten noch vielfach die Rede sein.

[2]) Über die Verwendung derselben vgl. u. a.: *C. Kurz*, „Die Oxycellulosen im Zeugdruck“. Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie 2 (1902), 46; Société anonyme de mines de Jauli, „Darstellung von Oxycellulose und ihre verschiedenen Anwendungen“. Franz. Pat. No. 268097 vom 22. Juni 1897.

[3]) „Über die Konstitution der Cellulose“, vgl. den jüngst erschienenen Artikel von *C. F. Cross* und *E. J. Bevan*, Zeitschr. für Farben- und Textil-Industrie 3 (1904), 197. Wie auch *Dieselben*, Chem. Ztg. 25 (1901), 180; *Nastukoff*, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 1 (1902) 633 usw. — Die viel umstrittene Frage über die Konstitution der Cellulose soll hier nicht diskutiert werden, dagegen möchte ich besonders auf die alkoholartige Natur der Cellulose hinweisen; die in den nächsten Abschnitten mitgeteilten Tatsachen werden dies bestätigen.

Die besonders günstigen Konzentrationsverhältnisse der Natronlauge, die bei der Herstellung der Alkalicellulose in Betracht kommen, werden im Abschnitte II und III an entsprechender Stelle angeführt.[1]) Von einer Besprechung der Eigenschaften des Natriumhydroxydes und seiner wässerigen Lösung kann wohl abgesehen werden.

Der Grund, aus welchem das Natriumhydroxyd dem Kaliumhydroxyd vorgezogen wird, liegt hier, wie dies auch bei vielen anderen technischen Prozessen der Fall ist, in der Wohlfeilheit und im geringen Molekulargewichte des ersteren der genannten Hydroxyde.

c) Schwefelkohlenstoff.

Erhitzt man Kohle mit Schwefel auf Rotglut, so bildet sich der Dampf einer leichtflüssigen Flüssigkeit, des Schwefelkohlenstoffs CS_2.[2])

Der reine Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem nicht unangenehmen Geruch. Unreiner Schwefelkohlenstoff enthält übelriechende schwefelhaltige Beimengungen, von denen er durch Destillation über frische Pflanzenöle, welche die übelriechenden Stoffe hartnäckig zurückhalten, vollständig befreit werden kann. Unter der Einwirkung von Luft,

---

[1]) Der Vollständigkeit halber seien auch hier einige Werke, in welchen die Fabrikation der Alkalihydroxyde beschrieben ist, angeführt:

S. Pick, „Die Alkalien". Wien, Hartleben. 2. Auflage. 1894.

O. N. Witt, „Alkalien, alkalische Salze und Erden". 1891.

O. Dammer, „Handbuch der chemischen Technologie". Stuttgart, F. Enke. 1895. Bd. I, S. 403 und 487.

F. Fischer, „Handbuch der chemischen Technologie". Leipzig, Wiegand. 1901. Bd. I.

H. Ost, „Lehrbuch der chemischen Technologie". Hannover, Gebr. Jänecke. 1903.

F. B. Ahrens, „Handbuch der Elektrochemie". Stuttgart, F. Enke. 1. Auflage 1896. 2. Auflage 1903.

[2]) Über die technische Darstellung des Schwefelkohlenstoffs vgl.:

O. Dammer, „Handbuch der chemischen Technologie". Stuttgart, F. Enke. 1895. Bd. I. Seite 95.

F. Fischer, „Handbuch der chemischen Technologie". Leipzig, O. Wiegand. 1903. Bd. I.

Und insbesondere:

Muspratt, „Technische Chemie". Braunschweig, Vieweg. 1900 Bd. VII. S. 1082. (Abschnitt „Schwefelkohlenstoff", bearbeitet von *G. Lunge*.)

F. Haber, Zeitschrift für Elektrochemie. 1903. S. 399. (*Taylors* elektrothermische Verfahren zur Erzeugung von CS_2.)

Ph. Schuberg, Zeitschrift für Chemische Apparatenkunde 1 (1905) 10 (Darstellung von CS_2 nach System *Eckelt*).

Licht und Wasser färbt sich der Schwefelkohlenstoff gelblich und nimmt einen unangenehmen Geruch an. Die Löslichkeit von Schwefelkohlenstoff in Wasser ist eine sehr geringe. Die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs ist sehr niedrig, so dass die Dämpfe sich schon bei etwa 150°, unter Umständen schon bei niedrigerer Temperatur, entzünden. Bei der Verbrennung entstehen Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:

$$CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2.$$

Der Schwefelkohlenstoff ist, wie aus obigem ersichtlich, sehr feuergefährlich; sein Dampf entzündet sich an Metallflächen, welche über 150° heiss sind, so dass ein heisses Dampfrohr oder ein heiss gelaufenes Lager Explosionen verursachen kann und wiederholt hervorgerufen hat.[1])

Luft mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigt, ist ein brennbares Gas und nicht explosiv, und nur ungesättigte Luft oder auch bei Temperaturen unter Null Grad gesättigte Luft ist explosibel. Ein Gemisch von Schwefelkohlenstoffdampf mit einer grösseren Menge von Luft explodiert bei Annäherung einer Flamme mit ziemlicher Heftigkeit.[2])

---

[1]) Vergl. *H. Ost*, „Lehrbuch der chemischen Technologie". 5. Auflage. Hannover, Gebr. Jänecke. 1903. S. 358.

O. Dammer, „Handbuch der anorganischen Chemie". Stuttgart, F. Enke. 1894. Bd. II. Tl. 1. Seite 391 und 1903 Bd. IV. S. 368.

Und insbesondere: *H. Arctowsky*, „Über einige Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs". Zeitschr. f. anorg. Chemie 6 (1894), 255.

M. v. Unruh, „Einige Konstanten des Schwefelkohlenstoffs". Reinigung des Schwefelkohlenstoffs, Prüfung auf Reinheit usw. Zeitschr. f. anorg. Chemie 32 (1902), 407.

T. M. Gardner, „Graphisches vom Schwefelkohlenstoff nebst Formeln und Dampftabelle". Journ. Franklin Institute 156 (1903), 291.

H. B. Dixon und *E. J. Russell*, „Über die Verbrennung von Schwefelkohlenstoff". Vorgetragen in der Sitzung vom 4. Mai 1899 der Chemical Society (London), konf. Ref. Chem.-Ztg. 1899, 433.

F. Brandstetter, „Der Schwefelkohlenstoff im physikalischen und chemischen Experimentalunterricht". Zeitschr. f. physikal. und chem. Unterricht 13 (1900), 13.

[2]) In der ersten Auflage dieser Monographie knüpfte ich an dieser Stelle die Bemerkung an, „der Schwefelkohlenstoff ist endotherm, durch explodierendes Knallquecksilber kann man ihn zur Explosion bringen"; dieselbe war (vergl. Literaturangaben des Abschnittes „Schwefelkohlenstoff" l. c.) dem „Lehrbuch der anorganischen Chemie" von *Hollemann-Manchot* (Leipzig, Veit & Co. 1900, S. 237) entnommen. Die von *Hollemann-Manchot* diesbezüglich gemachten Angaben scheinen jedoch, wenigstens in der dort angeführten Weise, nicht der Tatsache zu entsprechen, worauf mich die Schwefelkohlenstoff erzeugende Chemische Fabrik *Dr. Emil Jakob*, Kreuznach und Ammendorf-Radewell, die Güte hatte aufmerksam zu

Über die verschiedenen Eigenschaften des Schwefelkohlenstoffs, deren Kenntnis beim Arbeiten in Viskosefabriken unerlässlich ist, wird noch im Abschnitt III die Rede sein. Hier möchte ich nur noch einige mir gütigst zur Verfügung gestellte Privatmitteilungen der Chemischen Fabrik *Dr. Emil Jacob*, Kreuznach, anführen.

Zunächst sei erwähnt, dass im Handel vollkommen reiner Schwefelkohlenstoff, vollkommen wasserhell und wasserfrei, zu haben ist. Solche Ware hat den konstanten Siedepunkt von 46° C. (vom ersten zum letzten Tropfen) und ein spezifisches Gewicht von 1,292 bei 0° C. Selbst 50 g davon hinterlassen nur eine unwägbare Spur eines Rückstandes (Schwefel).

Das Arbeiten mit unreinem, besonders Schwefelwasserstoff enthaltendem Schwefelkohlenstoff ist für die damit Umgehenden äusserst unangenehm, schädlich und gefährlich; es wird deshalb im allgemeinen immer reiner Schwefelkohlenstoff verwendet und ein sehr unreiner Schwefelkohlenstoff für gewöhnlich gar nicht in den Handel gebracht (ausgenommen Abfall-Schwefelkohlenstoff, der aber wegen seines Gehaltes an Kohlenwasserstoffen nur eine sehr beschränkte Verwendung finden kann).

Unter diesen Umständen wird ein geringwertiger Schwefelkohlenstoff für die Viskose-Fabrikation kaum oder gar nicht in Frage kommen.

Die Verpackung des Schwefelkohlenstoffs geschieht, nach den mir zugekommenen gefälligen Mitteilungen, am besten in eisernen Fässern, welche jetzt auch viel zum Transport von Schwefelsäure und Petroleum verwendet werden.[1]) Ein Aufbewahren des Schwefel-

---

machen. Die mir von Herrn *Dr. Jakob* in seinem gefälligen Schreiben vom 31. Oktober 1903 diesbezüglich gemachte Mitteilung lautete wörtlich: „Was die Explosibilität des CS_2 infolge der endothermen Verbindung von Kohle und Schwefel angeht, so haben mich die Angaben in Ihrer Broschüre: ‚Über die Viskose‘ veranlasst, durch Explosionen von Knallquecksilber in CS_2 die Zersetzung von CS_2 herbeizuführen. Alle meine Versuche hatten ein negatives Ergebnis.“ Ich führe dies als Anregung zur Durchführung weiterer zur Klärung dieser Frage notwendiger Versuche an.

[1]) Von anderer Seite wird dagegen zur Aufbewahrung und Leitung von Schwefelkohlenstoff statt des Eisens Kupfer oder Zink empfohlen. Die hierfür in Betracht kommenden Faktoren, wie auch ferner eine genaue Zusammenfassung der beim Manipulieren mit Schwefelkohlenstoff zu berücksichtigenden Momente, unter Anführung von Konstanten des Schwefelkohlenstoffs, vgl. in dem von *v. Schwartz* herausgegebenen sehr lehrreichen „Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-

kohlenstoffs in grossen cylindrischen Eisengefässen (alten Dampfkesseln oder dergleichen) hat sich als zweckmässig erwiesen. Die „explosionssicheren Gefässe“ sollen hier noch nicht verwendet worden sein, da die gewöhnliche Vorsicht genügende Sicherheit gewähren soll.

---

technischer Stoffe und Betriebsanlagen“. Konstanz, E. Ackermann. 1902. Seite 308.

Interessante Mitteilungen über die Explosionsursachen der Schwefelkohlenstoffdämpfe werden in den „Jahresberichten der königl. Preussischen Regierungs- und Gewerberäte und Bergbehörden für 1903“, Berlin, R. v. Deckens 1904, Konf. Referat Chem. Ztg. 28 (1904), 863, wie auch von *K. Oehler*, Chem. Ztg. 28 (1904), 1133; *Th. Ernst*, daselbst S. 1201; *C. Pape*, daselbst und *Roessler*, daselbst S. 1236 geliefert.

Die interessante Arbeit von *J. H. Van't Hoff* „Einfluss der Aenderung der spezifischen Wärme auf die Umwandlungsarbeit“, veröffentlicht in der „*Boltzmann*-Festschrift“ 1904 S. 283, soll hier ebenfalls verzeichnet werden.

Nicht minder wichtig als die Feuer- und Explosionsgefahr ist auch die Gefahr einer Vergiftung beim Manipulieren mit Schwefelkohlenstoff, und ich will nicht unterlassen, hier auch diesbezüglich einige Literaturangaben zu machen.

In erster Linie sei hier auf *R. Laudenheimer*, „Die Schwefelkohlenstoffvergiftung der Gummi-Arbeiter“, unter besonderer Berücksichtigung der psychischen und nervösen Störungen und der Gewerbe-Hygiene (Leipzig, Veit & Co. 1899) verwiesen.

Ferner seien genannt:

A. Westberg, „Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoff-Vergiftung“. Dorpat, E. J. Karow. 1892.

H. G. Haupt, „Beiträge zur Kenntnis der Schwefelkohlenstoff-Vergiftung“. Arch. internat. Pharm. et Therap. 11, (1903) 159; konf. Chem.-Ztg. Rep. 27 (1903), 115.

H. Blücher, „Gifte und Vergiftungen, sowie die erste Hilfe in Vergiftungsfällen“. Leipzig, O. Wiegand. 1899.

Ueber diesbezügliche ältere Arbeiten (*Delpech* 1856, *Eulenburg* 1865, *Hager* 1867, *Lehmann* 1888 und 1895 usw.) vgl. *G. Lunge* in *Muspratt's* Chemie 1900 Bd. VII S. 1100.

II. Die Zwischenprodukte der Viskose-fabrikation.

Bildung, Zusammensetzung und Eigenschaften der Zwischenprodukte.[1])

a) Alkalicellulose.

Im Jahre 1844 bemerkte *John Mercer*[2]), dass beim Filtrieren von konzentrierter Lauge durch Baumwolle ein Schrumpfen und zugleich ein Aufquellen des Gewebes stattfindet. Um diesen Vorgang näher zu studieren, mass *Mercer* die Dichte der Lauge vor und nach der Filtration, und es ergab sich hierbei, dass dem Filtrate eine andere und zwar geringere Dichte als der ursprünglichen Lösung (1,265 : 1,300) zukam; die Baumwolle hatte also Alkali zurückbehalten. Er untersuchte nun die Einwirkung von konzentrierten Alkalilaugen auf Baumwolle genauer und stellte u. a. auch fest, dass Schwefelsäure und Chlorzink unter gewissen Bedingungen ähnlich wirken. Im Jahre 1850 wurde ihm ein englisches Patent für „Verbesserungen an der Baumwolle und anderen Faserstoffen und Geweben" erteilt. *Mercer* erhielt die besten Ergebnisse auf Baumwollzeug, welches einfach, ohne Kochen, mit schwacher Lauge gereinigt war, indem er dieses in Natronlauge von $26^1/_2$—29° Baumé bei 15° eintauchte; auf gewöhnliche Weise gebleichtes Zeug liess die Einwirkung auch hinreichend erkennen. Dabei fand bereits *Mercer* die Tatsache — von der heute vielfach Gebrauch gemacht wird — dass Erwärmen der Lauge die Umwandlung verlangsamt, hingegen Abkühlen derselben sie beschleunigt.[3])

[1]) In diesem Abschnitte wurde im Zusammenhange mit der Beschreibung des „Alkalicellulosexanthogenates". aus Zweckmässigkeitsgründen, auch die Zusammensetzung der Viskose erörtert.

[2]) Vgl. *E. A. Parnell*, „The Life and Labours of John Mercer". London, Longmann. 1886.

[3]) Journal f. prakt. Chemie 55 (1852), 40. Vgl. auch *Oppel*, op. cit. S. 129.

Die Baumwolle veränderte sich bei der Einwirkung der konzentrierten Alkalilaugen zunächst in ihrer Struktur, die einzelnen Fäden waren dicker und zugleich durch Torquierung kürzer geworden; ferner auch chemisch, denn die Faser zeigte Farbstoffen gegenüber eine erhöhte Affinität. Anstatt aber durch eine so tiefgreifende Veränderung mürbe geworden zu sein, war die Festigkeit der Fäden gewachsen und zwar im Verhältnis von 13 : 22.

Die eben beschriebene Veränderung geht, wie bereits angedeutet, in der Kälte von statten — am geeignetsten kalte Natronlauge von 20—30° Bé — und wird durch Erwärmen der Lauge verlangsamt, mit deren Konzentration jedoch beschleunigt. Beim Kochen der Lauge tritt sie überhaupt nicht ein.

Die Behandlung von Baumwolle mit konzentrierter Natronlauge wird als „Mercerisation“ bezeichnet.[1])

Die Untersuchungen *Mercers* wurden dann von anderen Forschern fortgesetzt.

Nach *Mercer* findet zwischen Cellulose und konzentrierten Alkalilaugen eine Vereinigung im Molekularverhältnisse statt. ($C_{12}H_{20}O_{10} . Na_2O$.) Die Reaktion wurde später von *Crum*[2]) studiert und das erhaltene Produkt der Formel $C_{12}H_{20}O_{10} . 2\,NaOH$ entsprechend gefunden.[3]) Beim Waschen mit Alkohol verliert die Verbindung ein Molekül NaOH; durch Wasser wird sie zersetzt unter Bildung von Hydrocellulose ($C_{12}H_{20}O_{10} . 2\,H_2O$).

In die Literatur sind manche Formeln für die Zusammensetzung der Alkalicellulose übergegangen, die als falsch zu bezeichnen sind.

Edmund Thiele[3]) weist in einer ausführlichen Arbeit „Über

---

[1]) Gelegentlich eines Vortrags über „Die Mercerisation der Baumwolle“ bezeichnete *Binz* die Fabrikation des Kreppartikels, die Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Darstellung der Viskose als die Frucht der *Mercer*schen Arbeit. Vgl. *A. Binz*, „Die Mercerisation der Baumwolle“. Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. Mai 1898 des Rheinischen Bezirksvereins deutscher Chemiker in Bonn. Konf. Ref. Zeitschrift f. angew. Chemie 1898, 595.

Ausführliche Mitteilungen über die Mercerisation macht *P. Gardner* in seinem Werke: „Die Mercerisation der Baumwolle mit spezieller Berücksichtigung der in- und ausländischen Patente“. Berlin, J. Springer. 1898.

Vgl. auch: *A. Buntrock*, „Neuere Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Mercerisation der Baumwolle“. Prometheus 8 (1898), 676.

[2]) *Crum*, Chem. Soc. Trans. XVI, 406.

[3]) *Thiele* bezeichnet mit Recht diese Verbindung als „Natroncellulose“; in der Technik bezeichnet man aber bekannlich mit „Na-

die Zusammensetzung der Natroncellulose und die Einwirkung von wässerigem Ammoniak auf Natroncellulose" zunächst auf die technische Bedeutung der Alkalicellulose hin. So wird an die Verwendung derselben zur Herstellung seideglänzender Baumwolle, von Celluloselösungen (aus dem durch Zersetzen mit Wasser erhaltenen Hydrat) und von Viskose erinnert. Dann werden die verschiedenen Litteraturquellen, in welchen abweichende Angaben über die chemische Zusammensetzung der Alkalicellulose gemacht worden sind, angeführt, wobei ausdrücklich bemerkt wird, dass für die als richtig angenommene Formel $C_{12}H_{20}O_{10} . 2 NaOH$ in der einschlägigen Litteratur keine Analysenbelege gefunden werden konnten. Dieser Forscher unterzog sich daher gelegentlich einer anderen von ihm ausgeführten Arbeit, betreffend der Einwirkung von konzentriertem wässerigen Ammoniak auf Alkalicellulose, auch der Mühe, die Zusammensetzung der Alkalicellulose festzustellen. Nach *Thiele* kommt der Alkalicellulose die ihr in den meisten Lehrbüchern gegebene Formel $C_{12}H_{20}O_{10} . 2 NaOH$ zu. Um die Grösse des Cellulose-Moleküls nicht berücksichtigen zu müssen, kann man sich, mit *Thiele*, mit der Angabe $C_6H_{10}O_5 . NaOH$ begnügen.

Wie aus dem weiter unten näher anzuführenden Reaktionsverlauf zwischen Cellulose, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff ersichtlich sein wird, scheint die Alkalicellulose (wie bereits S. 8 Fussnote 3 angedeutet wurde), die Rolle eines Alkalialkoholats zu spielen, welcher Anschauung auch *Thiele* sich zum Teil anschliesst.[1])

Thiele fügt der Annahme, es läge hier ein „Alkalialkoholat" vor, gleichzeitig auch hinzu, „dass andererseits durch die Existenz des Cellulosetetracetats erlaubt ist anzunehmen, dass in der Cellulosemolekel mindestens vier derartige Hydroxylgruppen enthalten sind, während eine dieser Anzahl von Hydroxylgruppen entsprechende Alkaliverbindung nicht zu existieren scheint."

W. Herbig[2]) weist darauf hin, dass die Versuche von *Thiele* noch nicht vollständig einwandfrei den Schluss gestatten, dass der Alkalicellulose die oben genannte Formel zukommt.

---

troncellulose" die im Gegensatz zur „Sulfitcellulose" mittelst Natronlauge hergestellte Cellulose, und ich will, um Begriffsverwirrungen vorzubeugen, auch weiterhin für diese Verbindung ($C_{12}H_{10}O_5 . 2 NaOH$) die „allgemeine" Bezeichnung „Alkalicellulose" beibehalten. Chemiker-Zeitung 25 (1901), 610.

[1]) Vgl. nebst *Thiele* l. c. auch *A. G. Green*, „Über die Konstitution der Cellulose", Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 3 (1904), 97, und *Cross* und *Bevan* dieselbe Zeitschrift 3 (1904), 197.

[2]) *W. Herbig*, „Über die Zusammensetzung der Natroncellulose". Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. 4 (1900/01), 785.

Cross, Bevan und *Beadle*[1]) haben eine Reihe von Alkalicellulosen untersucht, welche dargestellt waren 1. aus Fasercellulosen (Baumwolle, Leinen usw.) und 2. aus denjenigen Cellulosen, welche als gelatinöse Hydrate aus der Lösung in Schweizers Reagens oder aus salzsaurer Zinkchloridlösung gefällt werden.

Beim Behandeln der Alkalicellulosen mit Benzoylchlorid, nach der Vorschrift von *Baumann*[2]) erhält man Cellulosebenzoate, und das Verhältnis der aufgenommenen Benzoylgruppen kann als ein Kriterium für die Anzahl von Hydroxylgruppen der Cellulose, welche endgültig mit dem Alkalihydrat in Reaktion getreten sind, betrachtet werden. *Cross* und seine Mitarbeiter fanden nun, dass die Cellulosen der Form 2 sich vollständig in Alkali auflösen und Benzoate von definierter und konstanter Zusammensetzung liefern. Die Analyse derselben und die Bestimmung der Ausbeuten liefert Zahlen, welche, wenn man die Cellulose durch die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$[3]) ausdrückt, mit der Formel eines Tetrabenzoats übereinstimmen.

Die nach *Mercer* behandelte und darauf mit Benzoylchlorid zur Reaktion gebrachte Fasercellulose (Form 1) liefert Produkte, welche Gemenge verschiedener Benzoate zu sein scheinen, da die analytischen Daten, zwischen den auf die Di-, Tri- und Tetrabenzoylverbindung stimmenden Zahlen schwanken.[4])

Die Mehrzahl der Forscher nimmt an, dass bei der Einwirkung von konzentrierten Alkalilaugen auf Cellulose sich ein Cellulosealkoholat (im weiteren Sinne des Wortes genommen) bildet[5]).

---

[1]) *Cross, Bevan* und *Beadle.* Ber. der Chem. Ges. 26, (1893), 1090.

[2]) *Baumann.* Ber. der Chem. Ges. 19, (1886), 3218.

[3]) Chem. News. LVII, 39.

[4]) Über die Art und Weise, wie die Bestimmung der Hydroxylgruppen mittelst Benzoylchlorid, Acetylchlorid usw. vorgenommen wird, vgl. insbesondere *Hans Meyer:* „Anleitung zur quantitativen Bestimmung der organischen Atomgruppen". Berlin, J. Springer, I. Aufl. 1897 und II. Aufl. 1904.

G. Vortmann, „Anleitung zur chemischen Analyse organischer Stoffe". 1889/91.

W. Vaubel, „Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmungen organischer Verbindungen". 2. Bände. Berlin, J. Springer. 1901/02.

[5]) Über das Verhalten der Alkalicellulose (Alkalicellulosen) gegen Wasser war bereits die Rede. — Nach *L. Vignon* (Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Paris vom 29. Oktober 1900, konf. Referat der Chem. Ztg. 24 1900), 999) wird Cellulose durch kalte konzentrierte Alkalilaugen hydratisiert und wahrscheinlich auch polymerisiert, ohne ihr neue chemische Funktion zu übertragen.

O. K. Miller[1]) hat in neuester Zeit folgendes Ergebnis seiner Versuche über das Verhalten von Cellulose gegen Alkalilaugen mitgeteilt: Die Alkalilaugen wirken auf die Cellulose unter Entwickelung von Wärme ein, wobei eine Kondensation der Cellulose eintritt, die in direkter Abhängigkeit zur Konzentration der Alkalilauge steht. Die Menge des Alkalis, die von der Cellulose absorbiert wird, ist bei gegebener Konzentration und Temperatur konstant.

Die Annahme, dass bei der Wechselwirkung zwischen Ätznatron und Cellulose eine bestimmte Verbindung entsteht, findet nach *Miller* keine Bestätigung. In Wirklichkeit tritt hier eine Verteilung des Stoffes zwischen zwei Phasen ein, als deren Resultat u. a. die Bildung einer festen Lösung erscheint, als welche die Komplexe der Cellulose und Ätznatron betrachtet werden müssen.

Es ist wohl abzuwarten, ob diese Anschauung auch von anderer Seite — auf Grund experimenteller Basis — wird bestätigt werden.

Weitere Mitteilungen über die Eigenschaften der Alkalicellulose werden noch im Zusammenhange mit der Besprechung der Herstellung derselben (Abschnitt III) gemacht werden.

Zum besseren Verständnis des nächstfolgenden Kapitels „Über Alkalicellulosexanthogenat“ empfiehlt es sich jedoch, hier einiges über die Darstellung der Alkalicellulose vorauszuschicken. Dieselbe wird durch Behandeln von gebleichter Baumwolle (oder anderer cellulosehaltiger Materialien) in Form von Fäden oder Ganzzeug mit einer ungefähr 15prozentigen Natronlauge erhalten. Zur Vollendung der *Mercer*schen Reaktion lässt man einige Zeit stehen und befreit darauf die erhaltene Alkalicellulose durch Abpressen von der überschüssigen Alkalilauge, von welcher sie das Drei- bis Vierfache ihres Gewichtes aufnimmt.

Zur Herstellung kleiner Mengen von Alkalicellulose für Versuche in kleinerem Massstabe, insbesondere Laboratoriumsversuche, kann man mit Erfolg sich dieser Darstellungsart bedienen. Im grossen bedarf es jedoch, um eine vollständige Umwandlung von Cellulose in Alkalicellulose zu erzielen, einer komplizierteren Apparatur.

* * *

Wie bereits erwähnt, zersetzt Wasser — ebenso verhalten sich auch wässerige Lösungen einiger Salze — die Alkalicellulose

---

Hans Meyer, „Analyse und Konstitutionsermittelung organischer Verbindungen“. Berlin, J. Springer. 1902.

[1]) *O. K. Miller*, Russ. physik.-chem. Ges. zu St. Petersburg. März. Konf. Ref. Chem.-Ztg. 29 (1905), 491.

unter Bildung eines Cellulosehydrates ($C_{12}H_{20}O_{10} \cdot 2H_2O$), während Alkohol der Alkalicellulose nur ein Molekül NaOH entzieht.

Im Verlaufe dieser Arbeit werden wir des öfteren von der Entstehung von „Hydrocellulose" sprechen, so z. B. bei der Besprechung der aus Viskose regenerierten Cellulose, bei der Erörterung der Behandlung von Cellulose mit Säuren nach einem von *Cross* ausgearbeiteten Verfahren usw. Ferner entsteht bekanntlich Hydrocellulose durch Fällung von Celluloselösungen beim Denitrieren von Nitrocellulose und in vielen anderen Fällen.

Über die naheliegende Frage, inwieweit diese „Cellulosehydrate" oder „Hydrocellulosen" sich voneinander unterscheiden, lässt sich noch nichts Bestimmtes sagen. Nach *O. N. Witt*[1]) ist über diese Frage, eine der schwierigsten der organischen Chemie, noch lange nicht das letzte Wort gesprochen.

Um die Mannigfaltigkeit der Hydrocellulosen noch weiter zu illustrieren, sei hier noch angeführt, dass *Thiele* durch Einwirkung von konzentriertem wässerigen Ammoniak auf Alkalicellulose ein Cellulosehydrat, welches sich von dem bei der durch Zersetzung von Alkalicellulose mit Wasser entstandenen durch eine ihm eigene Elastizität unterscheidet, erhalten hat. Erst durch Spülen mit Wasser wird dasselbe unelastisch.[2])

b) Alkalicellulosexanthogenat.

Bezeichnet man mit Viskose nach *Cross*, *Bevan* und *Beadle* die wässerige Lösung des Natriumsalzes der Alkalicellulosexanthogensäure (wie wir weiter unten sehen werden ist die Viskose ein Gemisch von verschiedenen Xanthogenaten), so bildet das Alkalicellulosexanthogenat, streng genommen, ebenfalls ein Zwischenprodukt der Viskosefabrikation[3]), und seine Besprechung an dieser Stelle ist daher am Platze.

Zum leichteren Verständnisse der chemischen Konstitution des Alkalicellulosexanthogenats soll zunächst einleitend einiges über Thiokarbonate und Xanthogensäuren vorausgeschickt werden.

---

[1]) *O. N. Witt*, „Die künstlichen Seiden". Vortrag, gehalten in der Sitzung am 7. März 1904 des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. Berlin, Verhandlungen des Vereins. 1904, 71 (vgl. insbesondere S. 80).

[2]) Falls das Spülen unter gleichzeitiger Spannung der Faser geschieht, erhält man ebenso, wie aus Alkalicellulose, eine seidenartig glänzende Faser. Vgl. l. c.

[3]) Aehnlich wie bei der Herstellung des Kollodiums die Nitrocellulose als Zwischenprodukt aufgefasst werden kann.



1. Thiokarbonate und Xanthogensäuren.

Der Schwefelkohlenstoff kann analog dem Kohlendioxyd als Abkömmling einer Säure betrachtet werden. Wie Kohlendioxyd mit Hydroxyden unter Bildung von „Karbonaten" reagiert, so bildet Kohlenstoffdisulfid (Schwefelkohlenstoff) mit Hydroxyden bezw. Hydrosulfiden „Trithiokarbonate", gewöhnlich als „Sulfo- oder Thiokarbonate" bezeichnet.[1]) So z. B.:

$$\underbrace{CO_2}_{\text{(Kohlenstoffdioxyd)}} + \underbrace{2\,NaOH}_{\text{(Natriumhydroxyd)}} = \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{(Natriumkarbonat)}} + \underbrace{H_2O}_{\text{(Wasser)}}$$

$$\underbrace{3\,CS_2}_{\text{(Kohlenstoffdisulfid)}} + \underbrace{6\,NaOH}_{\text{(Natriumhydroxyd)}} = \underbrace{2\,Na_2CS_3}_{\text{(Natriumtrithiokarbonat)}} + \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{(Natriumkarbonat)}} + \underbrace{H_2O}_{\text{(Wasser)}}$$

und

$$\underbrace{CS_2}_{\text{(Kohlenstoffdisulfid)}} + \underbrace{2\,NaSH}_{\text{(Natriumhydrosulfid)}} = \underbrace{Na_2CS_3}_{\text{(Natriumtrithiokarbonat)}} + \underbrace{H_2S}_{\text{(Schwefelwasserstoff)}}$$

Von den Trithio- bezw. Sulfokarbonaten — welche der allgemeinen Formel M'_2CS_3, wobei M' ein einwertiges Metall bedeutet, entsprechen — sind die Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle in Wasser löslich, die der anderen Metalle unlöslich.[2])

Alle Sulfokarbonate zersetzen sich leicht; beim Erhitzen zerfallen sie in Schwefelkohlenstoff und in das betreffende Metallsulfid, durch Behandeln mit Wasser übergehen sie in die betreffenden Karbonate unter gleichzeitiger Entwickelung von Schwefelwasserstoff. So z. B. zerfällt beim Erhitzen:

$$\underbrace{Ag_2CS_3}_{\text{(Silbertrithiokarbonat)}} \text{ in } \underbrace{Ag_2S}_{\text{(Silbersulfid)}} + \underbrace{CS_2}_{\text{(Schwefelkohlenstoff)}}$$

und

$$\underbrace{Na_2CS_3}_{\text{(Natriumtrithiokarbonat)}} + \underbrace{3\,H_2O}_{\text{(Wasser)}} \text{ bildet } \underbrace{Na_2CO_3}_{\text{(Natriumkarbonat)}} + \underbrace{3\,H_2S}_{\text{(Schwefelwasserstoff)}}$$

---

[1]) Über die Nomenklatur der Thioderivate der Kohlensäure vergl. *Bernthsen*, Ann. d. Chemie 211 (1882), 85. Ferner *F. Schoedler*, Das Buch der Natur („Die Chemie", herausgegeben von *H. Böttger*). Braunschweig, F. Vieweg & Sohn. 1899. II. Tl. I. Abt. S. 163 und 600 und *F. Beilstein*, Handbuch der organischen Chemie. 1893. Bd. I. S. 877 und Ergänzungsband I, 455.

[2]) Salze der Trithiokohlensäure besprechen in letzterer Zeit: *K. A. Hofmann* und *F. Höchtlen*, „Thiokarbonate von Schwermetallen". Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. 36 (1903), 1146.

Aus den Trithio- oder Sulfokarbonaten kann man durch Säuren die „Trithio- oder Sulfokohlensäure" (H_2CS_3) als eine rotbraune durchsichtige ölige Flüssigkeit von widerlichem Geruch abscheiden. Dieselbe zerfällt sehr leicht in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff:

$$H_2CS_3 \left[= CS{<}^{SH}_{SH}\right] = CS_2 + H_2S.$$

Primäre Ester dieser Säure sind nicht bekannt; dagegen kann man durch Einwirkenlassen von Halogenalkylen auf Trithiokarbonaten sekundäre Ester der Trithiokohlensäure erhalten.

$$CS{<}^{S\,Na}_{S\,Na} + {}^{J\,C_2H_5}_{J\,C_2H_5} = CS{<}^{SC_2H_5}_{SC_2H_5} + 2\,NaJ.$$

Ausserdem gibt es Salze und Ester von Säuren, die eine Mittelstellung zwischen der Kohlensäure H_2CO_3 und der Trithiokohlensäure H_2CS_3 einnehmen, die entweder 1 Atom Schwefel und 2 Atome Sauerstoff (H_2CO_2S) oder 1 Atom Sauerstoff und 2 Atome Schwefel (H_2COS_2) enthalten.

Diese in freiem Zustande nicht bekannten Säuren, als Mono- und Disulfokohlensäure bezeichnet, können vom Kohlenoxysulfid (COS) abgeleitet werden:

$COS + H_2O = H_2CO_2S$ Monosulfokohlensäure
$COS + H_2S = H_2COS_2$ Disulfokohlensäure,

und sind je zwei Isomere, wie aus folgenden Konfigurationen hervorgeht, möglich:

Monosulfokohlensäuren

a) $CS{<}^{OH}_{OH}$

Sulfkohlensäure, Thionkohlensäure oder Thiokarbonsäure

b) $CO{<}^{OH}_{SH}$

Thiokohlensäure, Thiolkohlensäure oder Karbonylthiosäure

Disulfokohlensäuren

a) $CS{<}^{OH}_{SH}$

Sulfthiokohlensäure, Thionthiolkohlensäure oder Dithiokarbonsäure.

b) $CO{<}^{SH}_{SH}$

Dithiokohlensäure, Dithiolkohlensäure oder Karbonyldithiosäure.

Von diesen Säuren ist am wichtigsten die Sulfthiokohlensäure $\left(CS{<}^{OH}_{SH}\right)$, auch Thiosulfokohlensäure genannt, die man in Form ihrer neutralen und sauren Äther kennt. Unter den letzteren, also unter den sauren Äthern oder Estern, werden diejenigen, welche noch die Gruppe —SH enthalten und den Wasser-

stoff der —OH-Gruppe durch ein Alkyl ersetzt haben, als „Xanthogensäuren“ bezeichnet. Die allgemeine Formel der Xanthogensäure entspricht somit als Dithiokarbonsäuremonoalkylester dem Typus: $CS<^{OR}_{SH}$, wobei $R = CH_3$, C_2H_5 usw.

Es entspricht somit beispielsweise der Äthylxanthogensäure die Formel $CS<^{OC_2H_5}_{SH}$.

Die xanthogensauren Salze entstehen leicht durch Addition von CS_2 an Metallalkoholaten. So z. B. bildet sich beim Vermischen von Schwefelkohlenstoff mit Natriumäthylat das äthylxanthogensaure Natrium, der Reaktionsgleichung:

$$CS_2 + C_2H_5ONa = CS<^{O\,.\,C_2H_5}_{SNa}$$

entsprechend. Aber auch bei Anwendung alkoholischer Kalilauge erhält man das genannte Salz.

Durch Versetzen der wässerigen Lösung dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die oben bereits erwähnte Äthylxanthogensäure als ölige Flüssigkeit ab. Charakteristisch für die Lösungen der Alkalixanthogenate ist, dass sie mit denen der Cuprisalze einen braunen Niederschlag geben, welcher wegen der Umwandlung des Cuprisalzes in Cuprosalz augenblicklich in gelb (ξαντός-gelb) übergeht.[1])

$$2\,CS<^{OC_2H_5}_{SK} + CuSO_4 = K_2SO_4 + CS<^{OC_2H_5}_{S\,-}\;{}^{H_5C_2O}_{-\,S}>CS \quad (\text{beide S an } Cu)$$

$$2SC<^{OC_2H_5}_{S\,-}\;{}^{H_5C_2O}_{-\,S}>CS\;(\text{S–Cu–S}) = 2\,CS<^{OC_2H_5}_{S\cdot Cu} + SC<^{OC_2H_5}_{S\,-}\;{}^{H_5C_2O}_{-\,S}>CS$$

Beim Behandeln der Xanthogenate mit Alkyljodiden erhält man die Dialkylester der Dithiokarbonsäure (siehe weiter unten).

2 Alkalicellulosexanthogenat.

Nachdem wir mit dem Grundbegriffe „Xanthogensäure“ vertraut gemacht worden sind, gehen wir nun zur Besprechung der aus Cellulose, Ätznatron und Schwefelkohlenstoff entstehenden Produkte über.

Die Verhältnisse, unter welchen die obengenannten drei Agentien untereinander reagieren, wie auch die Konstitution und Eigen-

[1]) Vergl. *R. Oddo*, Rend. della Soc. chim. di Roma 1903, I, 54 Konf. Ref. Chem.-Ztg. Rep. 27 (1903), 202. Diese Reaktion hat auch *E. Biilmann* näher studiert. Vergl. seine Arbeit „Über die Bildung des Cuproxanthogenats“. Ber. d. chem. Ges. 35 (1902), 2184. Siehe ferner *F. P. Treadwell*s Lehrbuch der analytischen Chemie 1904, Bd. I, S 160.

schaften der — teilweise intermediär — sich bildenden Produkte wurden in der deutschen Fachliteratur von *C. F. Cross, E. J. Bevan* und *C. Beadle*[1]) resp. von beiden Ersteren[2]) in zwei Abhandlungen veröffentlicht.

Die erste derselben, „Thiokohlensäureester der Cellulose" betitelt, erschien im Jahre 1893, die zweite „Über die Cellulosexanthogensäure" im Jahre 1901. Wollte man nur in kurzen Zügen die Konstitution dieser Produkte streifen, so würde die Wiedergabe eines Auszuges aus der zweiten, die erste berichtigende und ergänzende Arbeit vollauf genügen.

Des Verfassers Ziel ist jedoch, dem Leser dieser Monographie nicht allein die feststehenden Tatsachen als „fait accompli" mitzuteilen, sondern ihm gleichzeitig auch mit den verschiedenen, teilweise bereits überwundenen Schwierigkeiten, die bei der Bearbeitung dieses Gebietes auftauchen, bekannt zu machen. Zu diesem Zwecke empfiehlt sich nun, den historischen Weg einzuschlagen und zunächst die Ergebnisse der ersten Arbeit detailliert zu verzeichnen, um dann die durch die zweite Arbeit gemachten Fortschritte anführen bezw. hervorheben zu können.

Bevor ich zur Besprechung der ersten Abhandlung übergehe, möchte ich noch mitgeteilt haben, dass *Cross, Bevan* und *Beadle* bei der Durchführung ihrer wissenschaftlichen Versuche nicht nur die Beleuchtung der Konstitution der Xanthogenate im Auge haben,

---

[1]) *C. F. Cross, E. J. Bevan* und *C. Beadle*, „Thiokohlensäureester der Cellulose". Ber. d. chem. Ges. 26 (1893), 1090. Vergl. auch *Dieselben* ibid. S. 2524.

[2]) *C. F. Cross* und *E. J. Bevan*, „Über Cellulosexanthogensäure". (Experimenteller Teil, mitbearbeitet von *J. F. Briggs*). Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1513.

Bezüglich der englischen Fachliteratur sei auf die von *Cross, Bevan* und *Beadle* eingereichten Abhandlungen in der Sitzung vom 20. April 1893 der Chemical Society zu London (konf. Ref. Chem. Ztg. 1893 S 673) und in der Sitzung vom 5. Juni 1893 der Society of chemical Industry. London Section (konf. Ref. Chem. Ztg, 1893 S. 838), wie auch u. a. auf folgende Veröffentlichungen verwiesen:

C. F. Cross, E. J. Bevan und *C. Beadle* „Die Wechselwirkung zwischen Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff". Journ. Chem. Soc. 1 (1893) 837—45.

Dieselben. New cellulose derivatives and their industrial applications". Chemical. ind. 12 (1893), 498; Scientif. Amer. Suppl. 36 (1893) 14708.

Beadle, „New cellulose derivatives". (In Gemeinschaft mit *A. T. Little* bearbeitet.) Journ. of the Franklin Inst. 138 (1893), 100. Ins Deutsche auszugsweise übersetzt von *F. Haber*, „Ein neues Cellulosederivat und seine technische Verwendbarkeit". Dinglers Polyt. Journ. 294 (1894), 210.

sondern, dass diesen Forschern ein höheres Ziel vorschwebt, und zwar durch genauere Kenntnis der Eigenschaften der Cellulosederivate der Konstitution der Cellulose selbst immer näher zu rücken. Diese Forscher haben daher mannigfaltige Versuche durchgeführt, die vielleicht auf den ersten Blick dem Leser dieser Monographie als überflüssig hier verzeichnet zu werden erscheinen könnten; bei der Durchführung einschlägiger Versuche wird jedoch die Kenntnis derselben, wie dies Verfasser aus eigener Erfahrung weiss, gute Dienste leisten.

Bringt man Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff in eine mit Stöpsel versehene Flasche — am zweckmässigsten empfiehlt sich die Agentien im Verhältnisse:

$$C_{12}H_{20}O_{10} : 4NaOH : 2CS_2 : 30—40H_2O$$

zusammenzubringen — so findet sehr rasch eine Reaktion statt, und nach 3—5stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhält man ein Produkt, welches bei Behandlung mit Wasser ausserordentlich anschwillt und schliesslich vollständig in Lösung geht.

Cross, *Bevan* und *Beadle* bezeichneten diese Lösung „Viskose" und studierten zunächst die Eigenschaften derselben, so z. B. ihre Fällbarkeit durch Alkohol oder Natriumchloridlösung, ihr Verhalten bei höherer Temperatur, die Eigenschaften der Zersetzungsprodukte der Viskose usw. usw.[1]); dann wandten sich die genannten Forscher dem Studium der Zusammensetzung und Konstitution des sich bildenden Reaktionsproduktes zu.

Die Bezeichnung der unter den oben angegebenen Umständen erhaltene wässerige Lösung als „Viskose" hat sich insbesondere in letzter Zeit in den betreffenden Fachkreisen eingebürgert; früher wurden hierfür eine grosse Anzahl synonymer, hie und da aber auch unrichtiger Ausdrücke verwendet. Näheres hierüber werde ich an anderer Stelle zu einem späteren Zeitpunkte ausführlicher berichten.

Durch eine Reihe vorläufiger Versuche kamen *Cross*, *Bevan* und *Beadle* zu Schlüssen, die durch die acht Jahre später erschienene Arbeit, — obwohl, wie aus dieser letzteren Arbeit zu ersehen ist, einige Fehlerquellen im Untersuchungsgang vorlagen — im grossen ganzen bestätigt werden konnten. Besonders möchte ich noch betonen, dass die richtige Voraussagung der Resultate um so höher zu schätzen ist, als den genannten Forschern zu jener Zeit die Isolierung des in Lösung vorhandenen Cellulose-

---

[1]) Über die diesbezüglichen Ergebnisse wird u. a. im Abschnitt IIIc „Eigenschaften der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose" berichtet werden.

derivats (resp. der vorhandenen Cellulosederivate) noch nicht gelungen war.

Die Konstitution dieses Cellulosederivats lässt sich nach *Cross, Bevan* und *Beadle* (l. c. S. 1095) voraussagen: 1. aus den Bedingungen, unter denen es sich bildet, und 2. aus den Umständen wie aus den Produkten seiner Zersetzung, welche unter regulären Bedingungen mit den ursprünglich zur Reaktion gebrachten Körpern identisch sind, d. h. welche in Alkali, Schwefelkohlenstoff und einer besonderen Art von Cellulose bestehen. Letztere hat die charakteristischen Eigenschaften der ursprünglichen Cellulose (vergl. Abschnitt IIIc) beibehalten.

Bei der bereits erwähnten Reaktion zwischen:

$$C_{12}H_{20}O_{10}, \; 4\,NaOH \text{ und } 2CS_2$$

haben wir, auf Cellulose = 100 bezogen, die folgenden Verhältnisse:

	Cellulose	Na_2O	$C\,.\,S_2 = S_2$[1])
	100	38	39

In dem durch Alkohol gereinigten Produkt gestaltet sich dieses Verhältnis folgendermassen (Durchschnitt mehrerer Analysen):

100	19	30.

Durch nochmaliges Auflösen und Wiederfällen mit Alkohol

---

[1]) Die Verhältniszahlen 100 : 38 : 39 wurden auf folgende Weise erhalten:

$$C_{12}H_{20}O_{10} : 4\,NaOH : 2\,CS_2 = C_6H_{10}O_5 : 2\,NaOH : CS_2$$
$$2\,NaOH = Na_2O + H_2O.$$

Somit haben wir:

$$C_6H_{10}O_5 : Na_2O : CS_2,$$

und um das Verhältnis von Na_2O zu S_2 zu berechnen, können wir, da CS_2 einem Molekül S_2 entspricht:

$$C_6H_{10}O_5 : Na_2O : S_2.$$

Atomgewichte auf H = 1 bezogen
(entsprechend der im Jahre 1893 gebräuchlichen Atomgewichtstabelle):

C 11,97	Na 22,99
O 15,96	S 31,98

$C_6H_{10}O_5$ Mol.-Gew. 161,62
Na_2O " 61,94
S_2 " 63,96.

Auf Cellulose = 100 bezogen erhält man dann als Faktor $\frac{100}{161,62} = 0,618$. $61,94 \,.\, 0,618 = 38,27$ und $63,96 \,.\, 0,618 = 39,52$. Also 100 : 38 : 39. (Die von mir berechneten Zahlen fallen etwas zu hoch aus, dies beruht vielleicht auf der Verwendung einer anderen Atomgewichtstabelle; wahrscheinlicher ist aber, dass *Cross, Bevan* und *Beadle* die Zahlen abgerundet haben, wie sie dies auch in ihrem Werke „La Cellulose“ 1900 S. 56 in noch grösserem Masse [100 : 40 : 40] getan haben.)

oder Natriumchloridlösung schreitet die Dissociation weiter fort und man erhält die Verhältniszahlen: 100 4,5 4,5.

Mit anderen Worten, das Verhältnis $Na_2O : S_2$ scheint konstant in einem zu der Menge der Cellulose beständig abnehmenden Verhältnis zu bleiben. Die Tatsache, dass dieses Derivat eine Reihe von Zersetzungsformen aufweist und mit diesem Verhältnis bis zu der niedrigen oben angegebenen Grenze löslich bleibt, zeigt, dass die in Reaktion tretende Einheit der Cellulose nicht konstant ist und bis zu einem Molekül von sehr beträchtlicher Grösse anwachsen kann, mindestens bis zu $4 \times C_{12}H_{20}O_{10}$.

Die Konstitution des Derivats kann durch die allgemeine Formel:

$$CS\begin{matrix}\diagup OX \\ \diagdown SNa\end{matrix}$$

ausgedrückt werden, in welcher X die veränderliche Celluloseeinheit, d. h. den in Reaktion tretenden Rest, bezeichnet.

Dies ist jedoch nicht ein reiner und einfacher Celluloserest, sondern ein Alkalicelluloserest, eine Tatsache, welche man a priori erwarten kann und welche durch das Ergebnis der Behandlung der Lösung mit Benzoylchlorid bewiesen wird. Hierbei wird nämlich die Cellulose als Cellulosebenzoat ausgefällt. Die Formel kann daher, in Übereinstimmung mit den analytischen Daten, auch geschrieben werden:

$$CS\begin{matrix}\diagup O\,(R\,.\,ONa) \\ \diagdown SNa\end{matrix},$$

(wobei $R.ONa =$ Alkalicelluloserest) und die Verbindung kann mithin als das Natriumsalz der Alkalicellulose-Xanthogensäure bezeichnet werden.

Die gereinigte Verbindung dissociiert spontan in Gegenwart einer beschränkten Menge Wasser in Cellulose, Alkali und Schwefelkohlenstoff, wodurch diese Ansicht über ihre Konstitution bestätigt wird.

Die Lösungen werden durch Jodlösungen gefällt (vergl. oben allgemeine Eigenschaften der Xanthogenate), der Niederschlag besteht aus einem jodfreien Thioderivat, welches leicht unter Rückbildung der ursprünglichen Verbindung wieder in Lösung gebracht werden kann. Diese Reaktion liefert bei quantitativer Ausführung ziemlich konstante Zahlen.

Die **allgemeine** Reaktion von Abkömmlingen dieser Gruppe findet ihren Ausdruck in der Gleichung:

$$CS\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown SNa\end{matrix} + \begin{matrix}RO\diagdown \\ NaS\diagup\end{matrix}CS + J_2 = 2\,NaJ + \overset{\diagup OR\quad RO\diagdown}{CS\,.\,S\,.\,S\,.\,SC}$$

mit dem Verhältnis $J_2 : S_2$, wo S_2 die Hälfte des Gesamtschwefels des xanthogensauren Salzes darstellt.

Das Verhältnis, welches im speziellen Falle erhalten wird, ist $3\,J_2 : 4\,S_2$, wo $4\,S_2$ den Gesamtschwefel des Cellulosexanthogenats darstellt. Es scheint daher, dass die Natriumatome in dem Alkalicelluloserest gleichfalls in Reaktion treten, während der Sauerstoff fixiert wird.

Die gefällte Verbindung ist in der Tat natriumfrei und löst sich leicht in verdünnten Lösungen, ohne dass die Anwesenheit eines Reduktionsmittels erforderlich ist. Bei Molekülen von solcher Kompliziertheit gibt jedoch die Bestimmung der empirischen Zusammensetzung nur wenig Aufschluss über ihre chemische Natur.

Die Schlussfolgerung, welche *Cross*, *Bevan* und *Beadle* aus ihrer ersten als „vorläufigen" bezeichneten Mitteilung gezogen haben und welche mit den weiteren Untersuchungen in Übereinstimmung steht, geht dahin, dass das fragliche Cellulosederivat der Sulfthiokohlensäureester einer Alkalicellulose ist.

Die gleichfalls mögliche Voraussetzung, dass sich bei der ursprünglichen Reaktion ein Mono- oder Trithiokarbonat bilde, ist nicht im Einklang mit den Beobachtungen und auch von vornherein unwahrscheinlich.[1])

Wir gehen nun über zur Beschreibung der von *Cross* und *Bevan* (unter gleichzeitiger Mitwirkung von *J. F. Briggs*) veröffentlichten Ergebnisse in ihrer zweiten Abhandlung.

In der ersten Mitteilung, welche *Cross, Bevan* und *Beadle* über die Synthese des Natriumsalzes der Cellulose-Xanthogensäure veröffentlicht haben, stellten sie, wie aus Obigem zu ersehen ist, fest, dass die besten Bedingungen der Reaktion die folgenden sind:

1. Umwandlung der Cellulose in eine Alkali-Cellulose in dem molekularen Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2\,NaOH$, und
2. Behandlung des Produktes mit Schwefelkohlenstoff in dem Verhältnis $C_6H_{10}O_5 : 2\,NaOH : CS_2$.

---

[1]) Nach *Cross* und seinen Mitarbeitern (l. c.) „werden diese Annahmen noch unwahrscheinlicher: 1. durch die Beobachtung, dass keine solche Reaktion wie die beschriebene mit Alkalicellulose und Kohlenoxysulfid (COS) eintritt, und 2. dadurch, dass es kein Anzeichen irgend welcher Art dafür gibt, dass ein Schwefelatom mit dem Celluloserest in Bindung steht."

„Andererseits legt die Bildung von Cellulosethiokarbonaten die Wahrscheinlichkeit der Existenz von Kohlensäureestern der Cellulose oder Cellulose-Karbonsäure nahe, und der Beweis von der Bildung derselben würde neue Ansichten über die Tätigkeit der Cellulose in der Pflanze und die allgemeine Physiologie der Pflanzenzelle eröffnen."

Hierbei ist die Menge des Alkalihydrates doppelt so gross wie die für ein Xanthogenat der Formel $NaS . CS . O . C_6 H_9 O_4$ erforderliche gewählt worden. Das zweite Molekül Natriumhydroxyd schien mit dem Celluloserest verbunden zu sein. Seine Funktion besteht zweifellos darin, die Cellulose zu hydratisieren oder partiell zu hydrolysieren. Es kann kaum zweifelhaft sein, dass in dem Kreislauf der Reaktionen der Cellulose-Komplex die hydrolysierte Form $C_6 H_{10} O_5 . H_2O$ besitzt, für welche man $C_6 H_{10} H_5 . NaOH$ setzen kann. Demnach wäre die Formel des in der primären Reaktion entstandenen Xanthogenats in analoger Weise $NaS . CS . O . C_6H_9O_4 . NaOH$ zu schreiben.

Hierfür einen direkten Beweis zu erbringen, ist mit Rücksicht auf die Tatsache, dass die Alkalicellulosen bei Gegenwart von Wasser sofort in erheblichem Umfange dissociiert werden, sehr schwierig.

Cross und *Bevan* beschreiben in der „Zweiten Mitteilung" eine Reihe derartiger Cellulosederivate. Zunächst beschreiben sie ein Xanthogenat der Formel $NaS . CS . O . C_{24} H_{39} O_{19}$, welches in Wasser unlöslich, jedoch in verdünnten Ätzalkalien leicht löslich ist. In diesem Körper besitzt demzufolge ein Teil der Hydroxylgruppen des Cellulose-Moleküls deutlich saure Eigenschaften. Es wäre hiernach anzunehmen, dass in den Xanthogenaten, die sich bei der ursprünglichen Reaktion bilden, ein Teil des für die Reaktion unzweifelhaft erforderlichen Alkalis mit dem Celluloserest verbunden ist und mit diesem auch in Verbindung bleibt, wenn das Produkt gelöst wird, wobei es, wie oben erwähnt wurde, der Dissociation anheimfällt.

Ein weiterer zwingender Beweis für die innige Verbindung der NaOH-Gruppen mit den Cellulose-Hydroxylen der Alkalicellulosen ergibt sich aus deren Verhalten gegen Benzoylchlorid ($C_6 H_5 COCl$)[1]. Das Monobenzoat, $C_6 H_9 O_4 . O . COC_6 H_5$, ist leicht als Hauptprodukt der Reaktion erhältlich, wenn die Reagentien in dem molekularen Verhältnis

$$C_6H_{10}O_5 : 2.0 - 2.5 \; NaOH : 1.0 - 1.5 \; C_6H_5 . COCl$$

zusammengebracht werden. Aus einer Fasercellulose (Baumwolle) erhielten *Cross* und *Bevan* 80—85 Proz. der theoretischen Ausbeute. Wichtig ist hierbei auch die gemachte Beobachtung, dass die faserige Struktur des Materials nicht verändert werde.

[1]) Bei der Beschreibung der „Alkalicellulose" ist bereits einiges angeführt worden über die Bildung von Benzoaten. Da die Bildung der Benzoate Schlüsse betreffend die Konstitution der Xanthogenate gestatten, so ist es vorteilhaft, die weiteren diesbezüglichen Versuche über das Verhalten von Alkalicellulose gegen Benzoylchlorid an dieser Stelle wiederzugeben.



Bei der Darstellung der Dibenzoylverbindung weist die Reaktion kein ähnliches ökonomisches Verhältnis auf, vielmehr müssen hier die Reagentien im Überschuss angewendet werden. Für andere Hydroxyderivate hat *Skraup* festgestellt, dass es zur Erzielung der Maximalbenzoylierung erforderlich ist, die Reagentien in dem Verhältnis: $R.OH : 7 NaOH : 5 C_6H_5 . COCl$ anzuwenden.

Behandelt man die Baumwollcellulose mit Natronlauge und Benzoylchlorid in diesem Mengenverhältnis, so entsteht in einer Menge von 90 Proz. der Theorie das Dibenzoat $C_6H_8O_3.(O\,COC_6H_5)_2$. Die Bildung dieses höheren Esters ist von einer Zerstörung der Faser begleitet.[1])

Diese Tatsachen lassen nach *Cross* und *Bevan* keinen Zweifel mehr darüber, dass zwei Hydroxyl-Gruppen von dem Alkalihydrat in Reaktion gebracht werden; und da die Entstehung einer Alkali-Cellulose die erste Etappe sowohl bei der Bildung der Benzoësäure-Ester wie auch des Natriumsalzes der Xanthogensäure ist, so erscheint die Annahme zulässig, dass auch in letzterem Fall zwei Hydroxylgruppen bei der Reaktion beteiligt sind. Diese Schlussfolgerung steht nach *Cross* und *Bevan* im Einklang mit dem Verhältnis von Natriumhydroxyd zu Cellulose, welches bereits früher als das Mindeste zur Erzielung einer vollständigen Umwandlung der Cellulose in ein lösliches Produkt, d. h. $2 NaOH : C_6H_{10}O_5$, ermittelt wurde.[2])

Cross und *Bevan* unterziehen ferner die spezifisch charakteristische Gruppe der Xanthogensäuren, d. h. den Rest — CS . S — einer näheren Betrachtung.

Die analytischen Untersuchungen der verschiedenen Reihen von Cellulosederivaten wurden durch neuere Beobachtungen über die „Affinitäten" der sauren Gruppe vereinfacht.

Die Alkalisalze der Cellulose werden weder von den Monokarboxylsäuren der Fettreihe, noch von hydroxykarboxylierten Säuren, z. B. Milchsäure, zerlegt. Andererseits zerlegen diese Säuren die sämtlichen salzartigen Nebenprodukte mit Leichtigkeit, welche sich sowohl bei der ursprünglichen Reaktion, als auch bei den Nebenprozessen bilden. Diese Nebenprozesse werden eingeleitet durch

---

[1]) Unter dem Mikroskop erkennt man das Rohprodukt sofort als ein Gemisch; das in demselben vorhandene Monobenzoat hat die allgemeinen strukturellen Kennzeichen der ursprünglichen Faser-Cellulose bewahrt, wobei allerdings die Einzelheiten der Mikrostruktur sehr stark hervortreten. Das Dibenzoat dagegen erscheint in Gestalt amorpher Massen.

[2]) Nach *Thiele* u. a. (vergl. oben) entspricht $C_6H_{10}O_5$ nur ein Molekül NaOH.

Umsetzung der .CS.S-Reste mit Alkalihydrat, wenn man die Lösung des Produktes bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Zur Zeit, als die „erste Untersuchung" veröffentlicht wurde, war *Cross* und seinen Mitarbeitern eine derartige Beständigkeit der Cellulose-Xanthogenate nicht bekannt.[1])

Die weiteren interessanten Angaben, die *Cross* und *Bevan* in ihrer zweiten Arbeit machen, sollen teilweise hier wörtlich wiedergegeben werden. Auf S. 1515 l. c. äussern sich *Cross* und *Bevan* folgendermassen: „Will man die langsame Zunahme unserer Kenntnisse von den wahren Beziehungen der Cellulosederivate zueinander verstehen, so muss man sich der Tatsache erinnern, dass die Cellulose nicht nach demselben Schema untersucht werden kann wie Kohlenstoffderivate von niedrigerem Molekulargewicht. Die Cellulose ist ein Komplex, über dessen Ausdehnung wir noch nichts wissen; andererseits ist diesem Komplex, mit welchem eine ganze Reihe von Operationen vorgenommen werden können, ohne dass er sich wesentlich verändert, eine bemerkenswerte Stabilität eigen. Diese Besonderheit der Cellulose-Chemie bringt die Notwendigkeit mit sich, dass die quantitativen Verhältnisse der Reaktionen stets kontrolliert werden müssen, was für die gewöhnlichen Probleme der Konstitutionsaufklärung nicht erforderlich ist."

„Bei unseren früheren Untersuchungen waren wir noch nicht in der Lage, alle für den Aufbau und Zerfall dieser Produkte wesentlichen Faktoren voneinander zu scheiden. Infolge der unvollkommenen Kontrolle der Bedingungen, unter welchen sich die Reaktion in der Masse vollzieht, erhielten wir ein Gemisch verschiedener Derivate. Die Lösungen waren aus Gründen, die jetzt aufgeklärt sind, von geringer Beständigkeit und erstarrten leicht zu Massen von hydratisierten Produkten. Dieses Phänomen der „Reversion" ist in der Hauptsache eine freiwillige Zersetzung unter Zurückbildung von Cellulose(-Hydrat). Aber in den letzten Stadien der Reversion, welche die Gestalt einer schrittweisen Zersetzung resp. Abspaltung der charakteristischen .CS.S-Gruppen annehmen, wird die Eigenschaft der Unlöslichkeit in Wasser weit früher erworben, als die Zersetzung vollständig geworden ist. Die Reversion in den unlöslichen Zustand wird durch Behandlung der ursprünglichen Lösung mit Säuren, z. B. Schwefelsäure, sehr beschleunigt; nach dieser Beobachtung schien es, dass das Ergebnis

---

[1]) Die Affinität der Alkalicellulose-Xanthogensäure liegt zwischen derjenigen der Gruppe $X^{I}COOH$ und $X^{II}(COOH)_2$ (Vergl. auch Ref. Zeitscher f. Farben- und Textil-Chemie 1 (1902), 607.

des Versuchs auf die Abscheidung der freien Cellulose-Xanthogensäure und deren schnellen Zerfall zurückzuführen wäre. In Wirklichkeit hatten wir es jedoch zu tun:

1. in den ursprünglichen Lösungen mit den Produkten einer unvollständigen Synthese und demzufolge mit Gemischen von verschiedener Zusammensetzung, und
2. in den fest gewordenen oder revertierten Produkten mit Gemischen von Cellulosehydraten und unlöslichen, hydratisierten Salzen der C_{24}-Cellulose-Xanthogensäure.

Ungeeignet waren ferner die Methoden, welche wir für die Befreiung der Cellulosederivate von überschüssigem Alkali und salzartigen Nebenprodukten, d. h. Natriumkarbonat, Sulfokarbonaten und Sulfiden, verwerteten; wir benutzten nur neutrale, wasserentziehende Mittel, im besonderen Alkohol und konzentrierte Kochsalzlösungen. Da wir die Produkte in gelatinöser Form erhielten, gestaltete sich der Prozess des Auswaschens zu einem äusserst langwierigen, und die Analysen der Substanzen konnten deshalb keine zufriedenstellenden Resultate geben, weil der Grad der Zerlegung, welche mit der Isolierung und Reinigung der Präparate verbunden war, ein unsicherer blieb.

Wir möchten diese Schwierigkeit nicht in jeder Einzelheit besprechen, aber es erschien uns notwendig, in allgemeineren Ausdrücken auf sie hinzuweisen, da die Arbeitsmethoden bei solchen kolloidalen Komplexen von besonderer Art sind und sich nicht mit denen vergleichen lassen, welche bei der grossen Masse der Kohlenstoffverbindungen zum Ziele führen."

Nachdem *Cross* und *Bevan* in der angedeuteten Weise an ihrer „ersten Untersuchung" Kritik übten, geben sie einen Überblick über ihre verbesserten experimentellen Methoden, welche sich insbesondere auf die Beobachtung gründen, dass man eine Lösung von Cellulose-Xanthogenat mit überschüssiger Essigsäure behandeln darf, ohne befürchten zu müssen, dass das Alkali aus seiner Verbindung mit der .CS.S-Gruppe des Cellulosederivates herausgelöst wird. Das Alkali kann daher volumetrisch bestimmt werden durch Anwendung von Normalessigsäure in geringem Überschuss und Abscheiden des Cellulosederivates durch Zufügen einer gesättigten Kochsalzlösung. Der Niederschlag wird abfiltriert und dann der Überschuss der Essigsäure im Filtrat durch Titration ermittelt. Das Gesamtalkali wird in einem anderen Teil der Probe bestimmt durch Zufügen eines geringen Überschusses von Normalschwefelsäure, Kochen, um eine völlige Zersetzung zu

sichern und die Cellulose zu dehydratisieren, und Zurücktitrieren der abgekühlten Flüssigkeit.

Durch diese zweite Titration ergibt sich die Menge des Gesamtalkalis, während die erste Titration das als Karbonat, Sulfokarbonat usw. vorhandene Alkali feststellt; die Differenz entspricht der mit der Cellulose-Xanthogensäure verbundenen Menge Alkali. Bei genauen Untersuchungen kann letztere durch eine direkte Bestimmung des gefällten Xanthogenats kontrolliert werden. In diesem Falle wird der Niederschlag mit Salzlösung oder verdünntem Alkohol ausgewaschen, bis die Waschwässer neutral geworden sind; dann wird er in Wasser verteilt und mit Normalschwefelsäure zerlegt, wie es oben für die nicht weiter gereinigte Lösung angegeben ist. Sowohl die in Wasser löslichen, als auch die in Wasser unlöslichen Xanthogenate werden von den „starken Säuren" sofort zerlegt.

Bei allen in Reihen durchgeführten Untersuchungen, bei welchen eine Originalprobe von Alkali-Cellulose oder Xanthogenat (-Lösung) den Gegenstand wiederholter Beobachtungen bildet, muss die Quantität des Gesamtalkalis und der Cellulose entweder bekannt sein oder ein für alle Male in einem aliquoten Teil bestimmt werden.

Durch Titrieren, wie oben angegeben, lässt sich das Fortschreiten der Zersetzung des Cellulosederivates in der Lösung leicht verfolgen.

Ein zweites kritisches Verfahren, welches für die Konstitutionsbestimmung von Wert ist, gründet sich auf die bereits angeführte Reaktion der Alkali-Xanthogenate mit Jod, wobei sich ein Dioxysulfkarbonat bildet:

$$2\,CS<^{O\,.\,X}_{S\,.\,Na} + J_2 = CS<^{O\,.\,X\;\;X\,.\,O}_{S\text{———}S}>CS + 2\,Na\,J.$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass das Jod in demselben molekularen Verhältnis wie die Säuren einwirkt. Bei den reinen Cellulose-Xanthogenaten sind deshalb die beim Titrieren mit Normaljod und mit Normalsäuren gewonnenen Zahlen identisch, und diese Identität ist ein sicheres Kriterium der Reinheit.

Eine dritte erforderliche Bestimmung ist diejenige des Gesamtschwefels. Hierbei haben sich *Cross* und *Bevan* der Oxydation mit überschüssigem Alkalihypochlorit bedient. Dieses Mittel verwandelt, wie *Lindemann* und *Motten* [1]) gezeigt haben, den Schwefel der Sulfokarbonate quantitativ in Schwefelsäure. Die Be-

[1]) Bull. Acad Roy. Belg. [3] 23, 827. — Zur Bestimmung des Schwefels in Sulfokarbonaten und Xanthogenaten wurden in letzter Zeit auch andere Methoden vorgeschlagen.

stimmung kann durch das übliche gewichtsanalytische Verfahren kontroliert werden.

Bei den Xanthogenaten ist das Verhältnis des Schwefels zum Natrium, d. h. S_2 : Na, ein Kriterium der Konstitution. Nachdem das Alkali acidimetrisch bestimmt und daraus das Natrium berechnet und das Resultat durch eine Titration mit Jod kontroliert wurde, ist es schliesslich noch erforderlich, das Verhältnis beider zur Cellulose zu ermitteln, welches sich ohne weiteres durch eine quantitative Bestimmung der Cellulose nach einem der üblichen Verfahren feststellen lässt.

Untersucht man eine rohe Xanthogenatlösung (Rohviskoselösung — die Bedeutung dieses Begriffes siehe Abschnitt III), so ist die einzige direkte Bestimmung, welche mit einer solchen vorgenommen werden kann, die acidimetrische Ermittelung derjenigen Alkalimenge, welche mit dem Cellulosederivat verbunden ist.

Bei der Ermittlung der molekularen Verhältnisse werden die löslichen Produkte zuerst isoliert; der Prozess der Abscheidung und Reinigung lässt sich hier durch Zugabe von Essigsäure in geringem Überschuss sehr erheblich erleichtern. Das Cellulosederivat wird dann in irgend einer gewünschten Form gefällt.

Für die Zwecke der Analyse haben *Cross* und *Bevan* entweder ein Häutchen von 0.2 mm Dicke hergestellt, oder sie erzeugten eine möglichst feine Verteilung des Niederschlages durch Schütteln mit Alkohol oder Natriumchloridlösung.

Unter Benutzung der beschriebenen Methoden gelang es ihnen, bei einer ausgedehnten analytischen Untersuchung folgende Ergebnisse zu erzielen:

Das Verhältnis von Natrium resp. Alkalimetall zu Schwefel entsprach in den isolierten Produkten durchgängig dem der typischen Formel $CS \langle \begin{matrix} O.X \\ S.Na \end{matrix}$.

Das Verhältnis der beiden zur Cellulose war immer angenähert gleich dem für ein Multiplum des Molekular-Komplexes $C_6H_{10}O_5$ erforderten.

Hierbei sind jedoch 3 Stadien zu unterscheiden:

a) In dem Originalprodukt der Reaktion scheint der Cellulose-Komplex der Reihe C_6 anzugehören. Das Natriumxanthogenat dieser Formel wird jedoch von neutralen dehydratisierenden Mitteln, selbst nach dem Ansäuern, nicht gefällt.

b) Das C_{12}-Xanthogenat ist der charakteristische Bestandteil der Lösung (Viskose) nach 24stündigem

Stehen bei gewöhnlicher Temperatur. Es ist einige Tage haltbar und lässt sich leicht in reiner Form abscheiden.

Die folgenden analytischen Werte dürfen als typisch gelten:

NaOH: Acidimetrische Bestimmung	29.0 ccm n/10	0.116 NaOH.
Na: Jodometrische Bestimmung	29.1 ccm n/10	
Schwefel: Bestimmung durch Oxydation mit NaOCl		0.1697,
Cellulose		0.8350.

Berechnet auf

	Cellulose:	ein C_{12}-Xanthogenat:
Schwefel . . .	20.3 Proz.	19.8 Proz.
Natrium . . .	7.9 „	7.1 „

c) Das C_{24}-Xanthogenat ist charakteristisch für die „Viskose“ in jenem Stadium, in welchem sie sich dem Festwerden nähert. Da es in Wasser unlöslich ist, lässt es sich durch einfaches Ansäuern und Auswaschen leicht isolieren.

Folgende Analysenzahlen sind typisch:

NaOH	11.5 ccm n/10
Schwefel	0.0635.
Cellulose	0.727.

Berechnet auf:

	Cellulose:	ein C_{24}-Xanthogenat:
Schwefel . . .	8.7 Proz.	9.8 Proz.
Natrium . . .	3.6 „	3.5 „

Die Konstanz der molekularen Verhältnisse ist für die einzelnen Reihen charakteristisch.

Cross und *Bevan* wollen aus den gefundenen Zahlen nicht den Schluss ziehen, dass in der Masse des Reaktionsproduktes sich plötzliche Umwandlungen vollziehen, nach diesen gewinnt es den Anschein, als ob die Isolierung der möglicherweise intermediär gebildeten Derivate unmöglich gemacht wird durch die Prozesse, welche die Isolierung der Substanzen begleiten. Immerhin sind die Derivate mit 12 und 24 Kohlenstoffatomen gut zu unterscheidende und relativ beständige Zwischenstufen.

Diese Resultate sind überdies völlig bestätigt worden durch die Analyse der entsprechenden unlöslichen Dioxysulfokarbonate, welche sich, wie oben erwähnt wurde, bei der Einwirkung von Jod auf die Xanthogenate bilden.

* * *

Aus den hier „in extenso“ mitgeteilten zwei experimentellen Arbeiten der genannten Forscher ist zu entnehmen, dass die eingangs gegebene Definition des Begriffes „Viskose“ — wie bereits dort bemerkt wurde — nur ganz allgemeine Geltung haben kann.

Streng genommen ist, wie wir gesehen haben, in der Lösung derselben ein Gemisch von successive sich ineinander umwandelnden Xanthogenaten; in diesem Gemisch bildet das C_{12}-Xanthogenat den charakteristischen Bestandteil, da dieses Salz nach 24stündigem Stehen der Lösung entsteht und erst mit dem „Festwerden“ der Lösung verschwindet. Da mit dem Festwerden der Viskose allmählich auch Zersetzung eintritt, so könnte man vielleicht auch einen Schluss auf die Beständigkeit des C_{12}-Xanthogenats gegenüber dem labileren C_{24}-Xanthogenat ziehen.

Mit der letzten Arbeit von *Cross* und *Bevan* ist in vielerlei Hinsichten Neues zu Tage gefördert worden. Das Gebiet ist jedoch noch lange nicht als abgeschlossen zu betrachten, da, wie wir sehen werden, die „Reinigung der Viskose“, die u. a. im nächsten Zusammenhange mit der Kenntnis der Eigenschaften der in den verschiedenen Stadien entstehenden Xanthogenate steht, noch den wunden Punkt der Viskosefabrikation bildet. Zur Illustration wie auch auf diesem Zweige der organischen Chemie Theorie und Praxis Hand in Hand gehen, möchte ich anführen, dass die experimentellen Ergebnisse der zweiten Untersuchung die Grundlage eines geschützten Verfahrens zur Reinigung der Viskose bilden. Da aber auch die entstehenden Nebenprodukte, von denen gelegentlich der Herstellung der Viskose die Rede sein wird, bei der Reinigung ein besonderes Hindernis in den Weg stellen, sind auch andere Vorsichtsmassregeln erforderlich resp. geboten.

Wie in der Chemie des öfteren bereits nachgewiesen wurde, kommen chemisch reinen Körpern im strengsten Sinne des Wortes ganz andere Eigenschaften zu als solchen, die nur mit Spuren oder grösseren Mengen anderer Körper vermengt sind. Es ist daher nicht ausgeschlossen, dass man beispielsweise durch das Gelingen einer Reindarstellung von C_{12}-Xanthogenat in grossem Massstabe (bis zu einem gewissen Grade gelingt sie ja schon jetzt) tatsächlich zu einer beständigeren Verbindung und wässerigen Lösung gelangen könnte. Von welchem technischen Erfolge dies begleitet sein würde, wird insbesondere aus den weiteren Abschnitten erhellen.

III. Herstellung und Eigenschaften der Viskose.

Bei Betrachtung der Viskosefabrikation muss besonders berücksichtigt werden, dass, während das ursprüngliche Ausgangsmaterial, die Cellulose, zu den beständigsten organischen Verbindungen gehört, sowohl Alkalicellulose, wie insbesondere Viskose leicht veränderlich sind und dementsprechend keines von diesen beiden Produkten längere Zeit aufbewahrt oder auf weitere Entfernungen hin gesendet werden kann, ohne Zersetzungen zu erleiden.

Durch die geringe Haltbarkeit der Alkalicellulose und der Viskose ist man zwecks Verwendung letzterer auf eine lokale Herstellung beider Produkte, insbesondere aber der letzteren angewiesen. Dies, wie auch die auftretenden Schwierigkeiten bei der Vornahme einer Reinigung der ursprünglich hergestellten Viskose dürften die hauptsächlichsten Ursachen der beschränkten technischen Verwendung der Viskose sein.

a) Herstellung der Rohviskose.

Das zuerst bekannt gewordene Verfahren, welches uns mit der Herstellung der wässerigen Lösung eines aus Cellulose, Natronlauge und Schwefelkohlenstoff entstandenen Cellulosederivates vertraut macht, rührt, wie bereits angeführt wurde, von *Charles Frederik Cross, Edward John Bevan* und *Clayton Beadle* (London) her. Dasselbe wurde entsprechend der Wichtigkeit des erhaltenen Produktes, dessen technische Verwendbarkeit die Entdecker voraussahen, in einer grösseren Anzahl von Staaten durch Patente geschützt.

Zunächst meldeten die Entdecker das Verfahren in ihrer Heimat zum Patent an und es wurde hierauf das Brit. P. No. 8700 vom 7. Mai 1892 erteilt. Die entsprechende Deutsche Reichs-Patent-Anmeldung bezeichnet: Herstellung eines im Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt „Viskoid“,

erfolgte erst am 12. Januar 1893[1]) und erlangte durch das D. R.-P. No. 70999 (Kl. 8) patentrechtlichen Schutz. Die gesetztiche Dauer dieses Patentes erlischt am 12. Januar 1908 und dürfte das baldige Herannahen dieses Termins ebenfalls einen Ansporn zu weiteren Versuchen auf diesem Gebiete bilden.

In der betreffenden Patentschrift (vergl. Anhang S. V) wird die weiter unten in eingehender Weise zu besprechende Herstellung der Viskose in kurzen Zügen beschrieben, ohne für die wässerige Lösung des fraglichen Cellulosederivates bereits die Bezeichnung „Viskose" angeführt zu haben. Unter anderem wird dort auch erwähnt, dass die aus den oben angegebenen Rohmaterialien erhaltene äusserst schleimige Lösung ausser der entstandenen wasserlöslichen Verbindung der Cellulose noch durch die Wechselwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff Produkte enthält, deren Gegenwart für die meisten Zwecke gleichgültig ist, und werden für den Fall, dass eine Trennung des Cellulosederivates von den Nebenprodukten erwünscht sein sollte, einige Vorschläge gemacht.

Die theoretischen Grundlagen, auf welchen dieses Verfahren ausgearbeitet wurde, haben *Cross, Bevan* und *Beadle* in der im Abschnitt II erwähnten vorläufigen Mitteilung vom Jahre 1893 in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, wie auch in englischen Fachzeitschriften veröffentlicht.

Man begnügte sich zunächst mit der Herstellung der wässerigen Lösung des unter den angegebenen Umständen entstandenen Cellulosederivates nach den in dem diesbezüglichen Patente gemachten Angaben und führte mit der erhaltenen Lösung verschiedene Versuche betreffend die Verwertung der Viskose für mannigfache industrielle Zwecke durch. Alsbald stellte sich aber heraus, dass durch die empfohlene Herstellungsweise ein für viele technische Zwecke noch nicht genügend reines Endprodukt erhalten wird, und es begann die Ära der Reinigungsverfahren, welche auch zur Zeit anhält.

Zum Unterschiede nun von der durch weitere Reinigung — es wurden hierfür eine grosse Anzahl von Verfahren ausgearbeitet — erhaltenen „technisch reinen" Viskose wird diejenige, welche durch das ursprüngliche Verfahren erhalten wird, von verschiedener Seite als „Rohviskose" bezeichnet, ein Begriff, der

[1]) Das Verfahren wird geschützt durch Brit. Pat No. 8700 vom 7. Mai 1892, veröff. 29. April 1893; D. R-P. No. 70999, Kl. 8 vom 13. Januar 1893 ab, Erteilung veröfflicht im Reichs-Anzeiger Juli 1893; Franz. P. No. 227034 vom 10. Januar 1893; Belg. P. No. 103093 vom 11. Januar 1893 u. a m.

wohl begründet ist und den wir der Systematik halber beibehalten wollen.

Im allgemeinen wird der Rohviskosedarstellungsprozess als in zwei getrennten Phasen oder Stadien verlaufend betrachtet. Im ersten Stadium wird die Herstellung der Alkalicellulose vorgenommen und im zweiten findet die Umwandlung dieser letzteren in die betreffende Xanthogensäureverbindung statt.

Streng genommen gelangt man jedoch nach erfolgter Durchführung dieser zwei Prozesse noch nicht zur Rohviskose, und ich hielt es daher für notwendig, um die Beschreibung der Herstellung dieses Produktes so übersichtlich als möglich zu gestalten, noch ein drittes Stadium der Herstellung hinzuzufügen und zwar dasjenige der Herstellung der wässerigen Lösung des betreffenden Xanthogenats.

Wir werden daher im folgenden zunächst die verschiedenen Verfahren zur Herstellung (wie auch einige im Abschnitt II nicht näher erörterte Eigenschaften) der Alkalicellulose besprechen, dann die Herstellung des „Rohalkalicellulosexanthogenats" (ich halte die Bezeichnung „Rohalkalicellulosexanthogenat" entsprechend dem Begriffe „Rohviskose" für gerechtfertigt) und die Herstellung und Vorsichtsmassregeln zur Aufbewahrung der wässerigen Lösung des Rohalkalicellulosexanthogenats, d. h. der Rohviskose, des Näheren erörtern und schliesslich einige Vorschriften zur Herstellung von Rohviskose für Versuchszwecke mitteilen.

1. Herstellung der Alkalicellulose.

α) Herstellung der Alkalicellulose aus „Cellulose".

Jede beliebige Form der Cellulose kann in Viskose übergeführt werden und daher zur Herstellung von Alkalicellulose dienen; als besonders geeignet für den Grossbetrieb der Viskosefabrikation erwiesen sich folgende Materialien:

Gereinigte Baumwollabfälle,
Lumpenhalbstoff, wie ihn die Papierfabriken aus baumwollenen und leinenen Lumpen herstellen, [1])
Holzcellulose, und zwar hauptsächlich die nach dem Natronverfahren hergestellte,
und Holzschlifffreie Papierabfälle.

---

[1]) Ich fand, dass auch Sulfitcellulose sich gut eigne für die Herstellung von Viskose. Insbesondere mit „Sulfitcellulose" nach einem modifizierten Verfahren der Cellulose- und Papierfabrik „Moldaumühl" (Brüder Porák) in Böhmen erhielt ich Lösungen mit guten Eigenschaften. — In der direkten Verarbeitung des Holzzellstoffs liegt ein besonderer Vorteil der aus Viskose hergestellten Produkte.



Diesen, von den Entdeckern der Viskose bereits empfohlenen Rohmaterialien reihen sich einige, in letzterer Zeit vorgeschlagene, noch an, und zwar:

Cellulose aus Sägespänen *(Strehlenert)*,

und

Gefärbte Cellulose, Abfall von Zeugen *(Fielding)*.

Von Wichtigkeit für das Gelingen der Herstellung von Viskose ist besonders, dass die Cellulose in feinster Verteilung, am besten pulverförmig, zur Anwendung gelangt.

Wie bereits an anderer Stelle kurz erwähnt wurde, wird Alkalicellulose durch innige Vermengung von Cellulose mit einer konzentrierten Natronlauge hergestellt.

Es empfiehlt sich, auf 2 Teile lufttrockene Cellulose 1 Teil Ätznatron und 5 Teile Wasser zu verwenden, so dass die fertige Mischung in 100 Teilen enthalte:

Cellulose (lufttrocken) . . .	25 Teile
Ätznatron	12,5 „
und Wasser	62,5 „

Bei der Herstellung des Gemisches kommt das Ätznatron stets in seiner wässerigen Lösung zur Verwendung; als zweckmässig hat sich auch die Anwendung von feuchter Cellulose erwiesen.

Praktisch kommen folgenden Verfahren in Betracht: 1) Mischung der Cellulose mit der richtigen Menge Ätznatron, gelöst in der berechneten Menge von Wasser, oder 2) Vermengung der Cellulose mit einem Überschuss 15—18prozentiger Natronlauge und Pressen des erhaltenen Produktes bis zu dem Grade, wo die rückständige Masse sich aus 1 Teil Trockencellulose und 3 Teilen Ätznatron zusammensetzt.

Das erste Verfahren wird zweckmässig auf einem Kollergange, wie dieser in Papierfabriken vielfach zur vorläufigen Zerkleinerung von Halbstoff oder Papierabfällen benutzt wird, durchgeführt; die Cellulose wird zunächst für sich allein einige Minuten auf der Maschine bearbeitet und dadurch aufgelockert, dann lässt man die Lauge langsam hinzufliessen, um ein Schleifen der Walzen zu vermeiden.

Die beste Durchmischung wird bei einer nicht zu flüssigen Masse erreicht, so dass die Herstellung der Mischung in der oben angegebenen Weise empfehlenswert erscheint.

Beim Hinzufügen der Natronlauge tritt der bereits a. a. O. beschriebene, sich durch eine starke Quellung der Cellulose und durch geringe Temperaturerhöhung des Gemisches kundgebende

Mercerisationsprozess ein. Das Produkt nimmt die Form von Brotkrumen an, und kann durch ein Sieb von 6 mm Maschenweite leicht hindurchgesiebt werden. Letztere Behandlung ist zur Vermeidung von Klumpen (oder Knollen) geboten.

Nach dem zweiten Verfahren wird die Cellulose mit einem grossen Überschuss (auf einen Teil etwa zehn Teile) 15—18prozentiger Natronlauge vermengt, nach sehr kurzer Zeit der Überschuss der Lauge abtropfen gelassen und der noch anhaftende Rest derselben durch Ausschleudern entfernt.[1] Zur Erzielung einer vollständigen Überführung des Ausgangsmateriales in Alkalicellulose, wird dann die Masse mehrere Stunden sich selbst überlassen.

Bei diesem Verfahren findet ein Zusammenbacken der Masse statt; die Alkalicellulose muss daher schliesslich in einem Kollergange oder einer anderen Zerkleinerungsmaschine zerteilt werden. Unter Umständen, z. B. wenn das ursprüngliche Material bereits fein zerteilt worden war, genügt ein Durchpassieren durch ein Sieb. Die Ausführung dieser noch unumgänglich notwendigen Operation bildet einen erheblichen Nachteil dieses Verfahrens und gestaltet sich daher die Anwendung des erstgenannten Verfahrens vorteilhafter.

Zum Mischen von Alkali mit Cellulose hat sich nach *Max Müller*[2]) ein für diesen Zweck geeignet armierter *Wurster*scher Zerfaserer im Betriebe vorzüglich bewährt.

Da das Aetznatron die Kohlensäure der Luft mit Begierde anzieht, soll hier noch besonders betont werden, dass bei der Herstellung der Alkalicellulose der Zutritt der Luft möglichst beschränkt und die Herstellung des Produktes so rasch als möglich vorgenommen werden muss. Der Gehalt der Alkalicellulose an Natriumkarbonat soll ein Zwanzigstel des Gesamtgehaltes an Natriumoxyd nicht übersteigen.[3])

---

[1]) Das feuchte Material enthält das Drei- bis Vierfache seines Gewichtes an Lauge, einem Gehalte ungefähr 40—50 Proz. an Alkali entsprechend und ist bereits zur Anwendung der Herstellung des Xanthogenats brauchbar.

[2]) *M. Müller*, Papier-Ztg. 28 I (1903), 1751.

[3]) Um den Gehalt der Alkalicellulose an Natriumkarbonat im Verhältnis zum Gesamtgehalt an Natriumoxyd festzustellen, wird eine Probe zunächst unter Verwendung von Phenolphtalein als Indikator, bis zum Verschwinden der Rotfärbung, mit einer Normalsäure (z. B. Normal-Salzsäure) titriert. Nach dem Verschwinden der Rotfärbung wird unter Hinzufügung von Methylorange bis zum Eintritt der sauren Reaktion (Farbenumschlag von gelb in rot) weitertitriert. Der Gesamtgehalt an Natriumoxyd ergibt sich aus dem Gesamtverbrauch an Normalsäure, der Gehalt an Karbonat berech-

β) Herstellung der Alkalicellulose aus „Hydrocellulose“.

Durch die Anwendung von „Hydrocellulose“ als Rohmaterial zur Herstellung der Alkalicellulose — streng genommen haben wir es eigentlich hier schon mit einem Zwischenprodukt zu tun — wird eine Verringerung der hinzuzufügenden Menge an Alkali bezweckt.[1])

Die Verfahren, nach welchem in zweckmässiger Weise die Überführung der Cellulose in Hydrocellulose vorgenommen werden könnte, führt *C. F. Cross* in der Patentbeschreibung seiner am 20. November 1896 eingereichten Patentanmeldung, betreffend die „Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt ‚Viskoid‘“, gemäss Patent No. 70999 (D. R.-P. No. 92590, Kl. 12) an.[2]) (Vergl. Anhang S. VIII.)

Nach *Cross* führen folgende drei Verfahren zum Ziele:

Erstes Verfahren: Die faserige Cellulose (Halbstoff, Ganzstoff, Lumpen, Papier usw.) wird mit verdünnten Säuren (zweiprozentiger Salzsäure oder Schwefelsäure) einige Stunden gekocht; oder die Säure in der angegebenen Verdünnung zunächst zum Sieden erhitzt und dann die entsprechende Menge Cellulose unter stetigem Umrühren eingetragen, und so lange erhitzt, bis die Überführung der Substanz in die spröde Modifikation stattgefunden hat.

Zweites Verfahren: Die Cellulose wird mit der verdünnten Säure (zweiprozentiger Salzsäure) getränkt, sodann gepresst oder in einer Schleudermaschine von der überschüssigen Flüssigkeit befreit, und dann bei 60—80° getrocknet. Während des Trocknens geht die Cellulose in die spröde Modifikation über.

Drittes Verfahren: Die Cellulose wird in einem Digestor mit dem fünffachen Gewicht verdünnter Säure (1 prozentiger Schwefelsäure oder 0.5 Proz. Salzsäure) bei hoher Temperatur (120 bis 140°) kurze Zeit digeriert.

Die auf einem der angegebenen Wege erhaltene Hydrocellulose wird nun zur Befreiung von der ihr anhaftenden Säure ausgewaschen, und so lange gepresst, bis der Wassergehalt auf 40 bis 50 Proz. gesunken ist.

Die so erhaltene Masse wird nun auf Alkalicellulose verar-

---

net sich aus der Differenz der Anzeigen beider Indikatoren, multipliziert mit zwei.

[1]) Auch die zur Rohviskoseherstellung notwendige Menge an Schwefelkohlenstoff wird verringert. (Vergl. S. 43)

[2]) Das Verfahren wird geschützt durch D. R.-P. No. 92590 vom 21. November 1896 ab, Erteilung veröff. im Reichs-Anzeiger 26. April 1897; Brit. P. No. 4813/1896; Franz. P. No. 262540 vom 23. November 1896 u. a. m.

beitet, wobei zu beachten ist, dass die Zusammensetzung der mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion zu bringenden Alkalicellulose vorteilhaft innerhalb folgender Grenzen sich bewege:

Cellulose	40—50	Proz.
Natriumhydroxyd	10—12	„
Wasser	50—38	„

Das Wasser ist bei Anfertigung der Alkalicellulose, zur Hälfte der Hydrocellulose und zur Hälfte dem Natriumhydroxyd hinzuzufügen. (Vergl. unter α.)

Nach Hinzufügung der Natronlauge in entsprechender Menge und Konzentration wird die Masse in einem Kollergang oder in einer Mühle zermahlen, bis ein gleichmässiges Produkt erhalten wird.

γ) Vorsichtsmassregeln zur Aufbewahrung der Alkalicellulose usw.

Die Aufbewahrung der Alkalicellulose bis zur weiteren Verarbeitung derselben muss unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmassregeln vorgenommen werden. Der Luftzutritt muss hierbei vollkommen ausgeschlossen werden, was durch Aufbewahrung des Produktes in dicht verschlossenen Fässern erreicht wird.

Das Alkali wirkt auf die Cellulose allmählich ein, indem es dieselbe in Substanzen von geringerem Molekulargewichte spaltet. Dieser Prozess geht um so rascher vor sich, je höher die Temperatur ist und trägt selbst exothermischen Charakter.

Das Produkt darf daher nicht warm in die Aufbewahrungsfässer gefüllt werden. Ein Durchsieben des Produktes nach der Behandlung im Kollergange ist von grossem Vorteile, da die im Kollergänge erwärmte Masse dadurch auf die gewöhnliche Temperatur gebracht wird.

Ohne dass Vorkehrungan zur Einhaltung niedrigerer Temperaturen getroffen werden, darf man nicht allzu grosse Mengen Alkalicellulose zusammenpacken. Die Erfahrung lehrt, dass, wenn das Produkt vor dem Packen nicht wärmer als 15° war und die Temperatur des Aufbewahrungsraumes 15—20° nicht übersteigt, auch grössere Mengen derselben sich nicht freiwillig erhitzen.

Die Aufbewahrungsräume sollen möglichst gleich temperiert sein. Bei Temperaturen unter 15° gehen die Veränderungen der Alkalicellulose sehr langsam vor sich, so dass zehn Tage nach ihrer Herstellung noch keine erhebliche Veränderung der Eigenschaften des Produktes stattfindet; dagegen ist bei 20—30° die Grenze der Haltbarkeit schon in drei Tagen erreicht. Das Aufbewahren der Masse innerhalb eines längeren Zeitraumes, auch unter den günstigsten Umständen, ist nicht sehr empfehlenswert. Bei grösseren

Anlagen ist es auch vorteilhaft, wenn die Aufbewahrungsräume möglichst gleich temperiert sind.

Der Betrieb der Alkalicellulosefabrikation muss demnach derart eingerichtet werden, dass das Erzeugnis in kleinen, nicht mehr als ungefähr 100 kg fassenden, geschlossenen Gefässen, bei konstanter, möglichst niedriger Temperatur aufbewahrt wird und unter den günstigsten Verhältnissen, d. h. nur wenigen Tagen nach seiner Herstellung verbraucht wird.

2. Herstellung von Rohalkalicellulosexanthogenat.

Im zweiten Stadium der Viskosefabrikation findet, wie erwähnt, die Umwandlung der Alkalicellulose in die betreffende Xanthogensäure-Verbindung statt.

Wie aus dem bereits Erörterten zu ersehen ist, reagieren Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur[1]) und es ist daher zur Durchführung der Reaktion lediglich notwendig, dieselben in innige Berührung zu bringen. Mit Rücksicht auf die Flüchtigkeit des Schwefelkohlenstoffes müssen die Gefässe, in welchen der Prozess zur Ausführung gelangt, luftdicht schliessen.

Die Überführung der Alkalicellulose in die der Viskose zu Grunde liegenden Verbindung vollzieht sich je nach der Temperatur in 1—3 Stunden.

Es werden etwa 10 Proz. des Gewichtes der aus Cellulose hergestellten Alkalicellulose an Schwefelkohlenstoff erfordert; die Menge des Ätznatrons steht zu der des Schwefelkohlenstoffes wie $2NaOH : 1CS_2$.

Zur Herstellung des Xanthogenats ist somit erforderlich das Verhältnis

$$C_6H_{10}O_5 : 2NaOH : CS_2$$

einzuhalten.

Cross fand, dass die nach dem ursprünglich ausgearbeiteten Verfahren (D. R.-P. No. 70999) hergestellte wässerige Lösung des Xanthogenats, wegen ihres verhältnismässig hohen Gehaltes an Alkali und Schwefelverbindungen zur Weiterverarbeitung für einige

---

[1]) Gegen Cellulose verhält sich Schwefelkohlenstoff ganz indifferent, und wurde daher von *K. Swensen* der Vorschlag gemacht, das Holz, welches zur Cellulosefabrikation dienen soll, vor dem „Cellulosekochen“ mit Schwefelkohlenstoff, zwecks Entfernung von Harzen und inkrustierenden Stoffen, zu behandeln. Norw. Patent No. 5329 vom 13. November 1896. Konf. Referat Chem. Zeitung 21 (1897), 338.

spezielle technische Zwecke sich nicht gut eignet und empfahl die Anwendung der aus Hydrocellulose hergestellten Alkalicellulose.[1]) (D. R.-P. No. 92590.)

Bei Benutzung eines solchen Ausgangsmateriales ist zur Herstellung des Xanthogenats nur die Hälfte der bei dem älteren Verfahren erforderlichen Menge von Ätznatron und Schwefelkohlenstoff notwendig, indem das Verhältnis, in welchem hierbei die Rohmaterialien zur Anwendung gelangen, sich in folgendem ausdrücken lässt:

$$2C_6H_{10}O_5 : 2NaOH : CS_2$$

was bei der Herstellung des Gemisches besonders berücksichtigt werden muss.

Die weitere Verarbeitung der Alkalicellulose zwecks Herstellung von Xanthogenat resp. Viskose geschieht sowohl im einen wie im anderen Falle in gleicher Weise und braucht daher bei der Verarbeitung der Alkalicellulose keine weitere Rücksicht auf das Verfahren, nach welchem dieselbe hergestellt wurde, genommen zu werden.[2])

Ein sehr geeignetes Gefäss für die Ausführung der hier verlaufenden Reaktion wird durch ein Butterfass geboten. Ein solches besteht bekanntlich aus einem hölzernen um seine Achse drehbaren Fasse mit einer verschliessbaren Füllöffnung, durch welche man das Material einbringen kann. Zu bemerken ist hier nur, dass der Verschluss dieser Öffnung so eingerichtet sein muss, dass er einem gewissen Druck widersteht. Man kann auch eines derjenigen Butterfässer verwenden, welche eine langgestreckte, cylindrische Gestalt besitzen, um eine ihren Endflächen parallele Achse rotieren, und deren Füllung durch eine der Endflächen erfolgt. In diesen Apparaten wird eine sehr gründliche Durchmischung erzielt.

Bezüglich der Gestalt der Gefässe ist ferner zu bemerken, dass ihre Tiefe nicht zu bedeutend sein darf, da nur bei geringer Tiefe derselben ein Zusammenbacken der Masse vermieden werden kann.

Bei der Wahl der Grösse der erforderlichen Gefässe empfiehlt

---

[1]) Die Cellulose wird, wie bereits angeführt wurde, vor der Einwirkung des Alkalis einer Behandlung mit verdünnten Säuren bei höherer Temperatur unterworfen. — Über verschiedene Darstellungsweisen der Hydrocellulose aus Cellulose, vgl. z. B. *G. Bornemann*, Wochenblatt für Papierfabrikation 32 (1901), 1.

[2]) Die nach dem D. R.-P. No. 92590 hergestellte Viskose weist in mancher Hinsicht weniger gute Eigenschaften auf als die nach dem ursprünglichen allgemein angewendeten Verfahren.

sich in Betracht zu ziehen, dass 1 Kilogramm locker liegende Alkalicellulose den Raum von etwa 2 Litern einnimmt.

Die hinzuzufügende Menge an Schwefelkohlenstoff wird in einigen Partien mit Hilfe eines langhalsigen Trichters durch ein kleines Seitenloch, welches mit einem Stöpsel verschliessbar ist, eingeführt. Nach jeder einzeln zugeflossenen Partie wird das Fass einige Minuten lang rotieren gelassen, und wenn aller Schwefelkohlenstoff hinzugefügt wurde und das Fass noch einige Male in Rotation gesetzt worden ist, überlässt man die Masse während 1—3 Stunden, je nach der Temperatur, sich selbst. Bei 20—30° genügt eine Stunde, bei 5—15° sind dagegen drei erforderlich.

Die Reaktion verläuft unter Wärmeentwicklung der Bildung eines Druckes von $^1/_5$ bis $^1/_4$ Atmosphäre entsprechend, und man muss daher bei dem jeweiligen Zusatze von Schwefelkohlenstoff zur Entlastung des entstandenen Überdruckes, das zu diesem Zwecke angebrachte „Ablassventil" vorsichtig kurze Zeit öffnen. Daraus ergibt sich auch der Vorteil, dass schon während der Zugabe der Ingredienzien ein grosser Teil der vorhandenen Luft — ohne hierbei einen erheblichen Verlust an Schwefelkohlenstoff zu erleiden — ausgetrieben wird. Die Abwesenheit von Luft im Innern des Gefässes ist, wie aus dem a. a. O. Mitgeteilten, dem Reaktionsverlaufe nur förderlich.[1])

Wenn die Reaktion beendet ist, so unterscheidet sich das nunmehr erhaltene Produkt von der ursprünglich angewandten Alkalicellulose lediglich durch die gelbe Farbe. Lässt man dasselbe lange stehen, so bildet es eine zusammenbackende zähe Masse (vergl. S. 34), in welchem Zustande es zur weiteren Verarbeitung sich nicht gut eignet. Man entfernt daher das Produkt, so lange es in den zu seiner Herstellung benutzten Gefässen in lockerem Zustande sich befindet, wobei besonders zu berücksichtigen ist, dass die Erreichung dieses Zweckes ohne Hinzufügung von Wasser vorgenommen werden muss. Am besten fegt man das Produkt aus dem Herstellungsgefässe in einen flachen Trog aus Holz oder Zinkblech. In dem Herstellungsgefäss anhaftende Teile werden durch Klopfen oder unter Zuhilfenahme einer trockenen Bürste abgelöst.

Die grosse Flüchtigkeit und Brennbarkeit des Schwefelkohlen-

[1]) Die *Société française de la Viscose* in Paris hat einen Apparat zum Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose konstruiert. Der Erfinder des Apparates ist — nach dem Amer. P. No. 767421 — *L. Naudin*. Der Apparat (bezw. das Verfahren) ist geschützt durch D. R.-P. No. 163661 vom 2. März 1904; Brit. P. No. 2357/1904; Franz. P. No. 340690 vom 24. November 1904 u. a. m.

stoffs zwingt die mit diesem Produkt Umgehenden zu grosser Sorgfalt und Vorsicht. Es empfiehlt sich daher, die Durchführung der Reaktion zwischen Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff in einem besonderen Gebäude — dessen Betreten mit Licht unter keinen Umständen gestattet sein darf — vorzunehmen.

Schwefelkohlenstoff wird, wie an anderer Stelle bereits hervorgehoben wurde, in eisernen Fässern versendet; die Entleerung der gefüllten Fässer in eisernen Vorratsgefässen erscheint sehr zweckmässig. In diesen letzteren wird man gut tun, je eine Schicht von mindestens 30 cm Wasser auf dem Schwefelkohlenstoff schwimmend zu erhalten. Die Entnahme des Produktes aus den Vorratsgefässen wird mit Hilfe eines Hebers oder Hahnes vorgenommen.

Da die Dämpfe des Schwefelkohlenstoffes der Gesundheit nicht zuträglich sind, so muss man für gute Lüftung sorgen; noch vorteilhafter ist es, in einem nach den Seiten hin offenen Raume zu arbeiten.

Nicht unerwähnt möchte ich noch lassen, dass nebst der Anwendung des flüssigen Schwefelkohlenstoffes auch das Einwirkenlassen einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdämpfen auf Alkalicellulose in Betracht gezogen und mit Rücksicht auf die nach diesem Verfahren erhaltene, in mancher Hinsicht günstigere Eigenschaften aufweisende „regenierte Cellulose“ für mancherlei Zwecke empfohlen wurde. (Vergl. S. 80 und 96.)

Es bedarf wohl kaum besonders betont zu werden, dass bei Anwendung von Schwefelkohlenstoffdampf noch vielmehr Vorsicht geboten ist als sonst.

3. Herstellung der wässerigen Lösung des Rohalkalicellulosexanthogenats (Rohviskose) und Vorsichtsmassregeln zur Aufbewahrung derselben.

Wenn die Reaktion zwischen Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff beendet ist, so ist, falls unter den angeführten Umständen gearbeitet wurde, das Produkt vollständig löslich in Wasser.

Bevor die Herstellung der wässerigen Lösung des erhaltenen Xanthogenats vorgenommen werden soll, empfiehlt es sich, den überschüssigen Schwefelkohlenstoff verdunsten zu lassen. Das Pro-

---

Verteilt man Viskose in sehr dünner Schicht und unterwirft man sie dann noch einer Durchknetung, so lässt sich die gesamte eingeschlossene Luft oder der Schwefelkohlenstoff völlig durch die Luftpumpe heraussaugen; dies das Prinzip des Verfahrens. Die Beschreibung des D. R.-Patentes konnte im Anhange nicht mehr aufgenommen werden.

dukt soll nicht eher in geschlossene Räume gebracht werden, als die Dämpfe dieses leicht entflammbaren Körpers sich zu entwickeln aufgehört haben; sobald dies der Fall ist, fügt man Wasser hinzu, wobei die Masse stark aufschwillt. Das Wasser wird allmählich zugesetzt, bis die Menge desselben etwa das $1^1/_2$ fache des Gewichtes der in der Masse enthaltenen Alkalicellulose beträgt.

Um den Lösungsprozess zu beschleunigen, ist ein energisches Rühren geboten; man erhält schliesslich, unter Festhaltung der in der Einleitung dieses Abschnittes gemachten Bemerkungen, die als „Rohviskose" zu bezeichnende Lösung.

Zur Aufbewahrung und Versendung der Rohviskose ist es am besten, Gefässe aus Holz oder Zink zu verwenden; Eisen und Kupfer werden zwar nur oberflächlich angegriffen, es könnte aber bei Anwendung dieser Metalle doch der Fall eintreten, dass sich etwas von dem entstehenden dunklen Überzug ablöst und der Viskose beimengt.

Da die Zersetzung der Viskose, bei welcher Cellulose zurückgebildet wird, durch den Zutritt der Luft sehr beschleunigt wird, so empfiehlt es sich, beim Aufbewahren in offenen Gefässen eine Schicht Wasser auf die Oberfläche der Viskose zu giessen. Gefässwandungen, an denen Viskose haften geblieben ist, bedecken sich durch den Zutritt der Luft mit einem Häutchen von Cellulose, welches sich der Viskose beimengt, wenn man unvorsichtig vorgeht; die so gebildete unlösliche Cellulose löst sich in Form zusammenhängender Fetzen leicht ab, so dass man sie mittelst eines Siebes aus der Lösung entfernen kann.

Die zulässige Dauer der Aufbewahrung der Viskose wird bei der Besprechung der Haltbarkeit derselben (vergl. Eigenschaften der Viskose S. 70) erörtert werden.

4. Vorschriften zur Herstellung von Rohviskose für Versuchszwecke im kleineren und grösseren Massstabe.

Die hier anzuführenden Verfahren unterscheiden sich nur wenig von dem ursprünglichen im D. R.-P. No. 70999 beschriebenen Verfahren zur Herstellung von Viskose.

Zunächst möchte ich an dieser Stelle die von *H. Seidel* [1]) veröffentlichte Vorschrift zur Herstellung von Viskose (Rohviskose) im kleinen, deren ich mich, wie ich bereits Gelegenheit hatte zu

[1]) *H. Seidel*, „Über Viskose". Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbe-Museums in Wien. 10 (1900), 35.

bemerken, mit sehr gutem Erfolge des öfteren bedient habe[1]), anführen und bestens empfehlen.

Dieselbe besteht in folgendem:

100 g Sulfitcellulose werden mehrere Stunden in 1 Proz. Salzsäure eingelegt, gut ausgespült, in einer Lösung von 40 g Ätznatron in 200 ccm Wasser eine Stunde lang kräftig gerührt und drei Tage in einem verschlossenen Gefäss stehen gelassen[2]); der erhaltenen Masse werden dann 100 g Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und nach tüchtigem Umrühren wird das Produkt zwölf Stunden sich selbst überlassen. Die so erhaltene Xanthogensäure-Verbindung löst sich in kaltem Wasser sehr leicht auf, und ihre wässerige Lösung (die Rohviskose) ist honiggelb gefärbt. Falls die Herstellung einer „technisch reinen" Viskose nach diesem Verfahren bezweckt wird, so ist noch eine weitere Manipulation notwendig, die in diesem Abschnitt bei Besprechung der Herstellung technischreiner Viskose verzeichnet wird,

Nach meinen bei der Durchführung dieses Verfahrens gewonnenen Erfahrungen kann ich mitteilen, dass man auch bei Abkürzung der in der obigen Vorschrift angeführten Zeitdauer der einzelnen durchzuführenden Operationen grössere Mengen von Rohalkalicellulosexanthogenat gewinnen kann, wobei allerdings noch zu bemerken wäre, dass im letzteren Falle die Ausbeuten geringere sind.

Für Laboratoriumsversuche kann man sich auch an Stelle von Sulfitcellulose eines teureren Rohmaterials, wie z. B. des Filtrierpapieres oder der Baumwollwatte bedienen. Zur raschen Erzielung von Rohviskose ist insbesondere die Verwendung des erstgenannten Materials sehr geeignet.

Wie bereits erwähnt, ist zur Herstellung von wässerigen Lösungen des Alkalicellulosexanthogenates unter Umständen ein energisches Rühren geboten. Wenn es sich nur um geringe Mengen von Xanthogenat handelt, so ist die Entstehung einer homogenen Lösung leicht herbeizuführen; bei grösseren Mengen ist längere Zeit und die Verwendung mechanischer Rührvorrichtungen erforderlich.

Gewöhnlich wird eine Lösung, die ungefähr 10 Proz. Cellulose enthält, hergestellt, und man findet des öfteren die Lösung von diesem Gehalte als „normale" Viskose bezeichnet. (Überflüssiger-

---

[1]) *B. M. Margosches*, „Technische Fortschritte auf dem Gebiete der Viskose" (I. Bericht). Celluloid-Industrie 2 (1901/02), 41.

[2]) Die Hinzufügung einer etwas grösseren Menge von Wasser als der oben angegebenen, kann, ohne eine weitgehende Hydrolyse der gebildeten Alkalicellulose zu befürchten, geschehen.





weise wird dieselbe öfters auch als „normale" Viskoselösung benannt.)

Bei Lösungen höherer Konzentration hat die Masse etwa die Konsistenz von Seifenleim, und man kann sich daher auch der für ähnliche Zwecke in Seifenfabriken verwendeten Rührvorrichtungen, welche aus in entgegengesetzten Richtungen sich drehenden Schaufeln oder Kämmen bestehen, bedienen. Auch die Maschinen, welche in den Ledertuchfabriken zum Mischen der aus Öl, Seife, Leinsamen und Pigment bestehenden Masse benutzt werden, sollen sich für diese Zwecke bewährt haben.

Man kann auch einen Holländer[1]) mit Erfolg benutzen, in diesem Falle muss aber noch ein Schaufelrad angebracht werden, welches verhindert, dass sich Klumpen bilden und im Kropf des Troges ansetzen. Die Klumpen werden von dem Schaufelrad abgestossen und unter die Walze geführt.

In Fällen, wo man die Durchführung von Versuchen in etwas grösserem Massstabe unter Anwendung einer primitiveren Apparatur vornehmen will, ist nach *Cross* insbesondere die Anwendung einiger Petroleumfässer und hölzerner Rührscheite, sowie eines aus Zinkblech gefertigten Siebes mit Löchern von 2—3 mm Durchmesser versehen, welches von einem runden oder quadratischen Holzrahmen getragen wird, am ehesten zu empfehlen.

Man bringt das bei der Schwefelkohlenstoffbehandlung gebildete Produkt in entsprechenden Mengen in die Fässer, fügt allmählich die erforderliche Menge Wasser hinzu — ungefähr das Eineinhalbfache des Gewichtes der angewandten Alkalicellulose — und rührt während des Wasserzusatzes fortwährend energisch um. Dann lässt man eine längere Zeit die Masse in Ruhe, damit auch die stets vorhandenen kleineren Klumpen vom Wasser gehörig durchdrungen werden, rührt dann abermals kräftig um und lässt die Lösung durch das oben erwähnte Sieb in hierzu bereit zu haltende Fässer einlaufen. Die erhaltene dickflüssige Lösung, welche in 10 Teilen ungefähr einen Gewichtsteil Cellulose enthält, ist für die meisten Verwendungsarten geeignet (vergl. oben).

Konzentriertere Lösungen als die eben genannte, welche auch entsprechend dickflüssiger sind, lassen sich, wie bereits erwähnt, nur durch geeignete mechanische Apparate gewinnen. So kann man z. B.

---

[1]) Über die Konstruktion und Arbeitsweise des Holländers vergl. u. a.:

A. Haussner, „Der Holländer". Eine kritische Betrachtung seiner Arbeitsweise mit Bezug auf die Einzelabmessungen seiner Teile und die verarbeiteten Fasern. Stuttgart, A. Bergsträsser. 1902.

das rohe Alkalicellulosexanthogenat mit einem Minimum von Wasser (etwa $^1/_5$ seines Gewichtes) zu einem homogenen Teig von 20 Proz. Cellulosegehalt in Maschinen, wie sie in Kautschukfabriken zum Durchkneten des Kautschuks mit Lösungsmitteln, oder in Teigknetmaschinen, wie sie in der Papierfabrikation zur Verwendung kommen, verreiben.

Sehr geeignet für diesen Zweck ist z. B. die Teigknetmaschine von der Cannstatter Misch- und Knetmaschinenfabrik *Werner &*

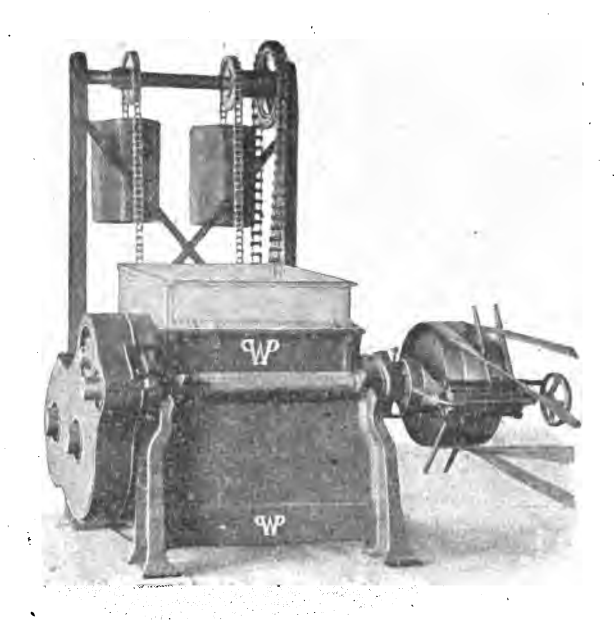


Fig. 1.

Pfleiderer in Cannstatt (Württemberg), wie sie in der Papierfabrikation bezw. mit gewissen Abänderungen auch in der Gummifabrikation zur Verwendung gelangt.

Die Figg. 1 und 2 zeigen die „Universal“-Knet- und Mischmaschine dieser Firma, wie sie als Papier-Zerfaserer konstruiert wird. Fig. 1 zeigt dieselbe in arbeitender und Fig. 2 in der zur Entleerung gekippten Stellung.[1])

[1]) Die in der ersten Auflage dieser Monographie angeführte Konstruktion der „Universal“-Knet- und Mischmaschine der oben

Die Maschine besteht aus einem eigenartig geformten Trog, in welchem zwei in entgegengesetzter Richtung und mit verschiedener Geschwindigkeit laufende Knetflügel den zu zerkleinernden Stoff mischen und kneten. Die ganze Peripherie der Knetschaufeln ist gezahnt; durch diese Einrichtung wird sofortiges Zerreissen des

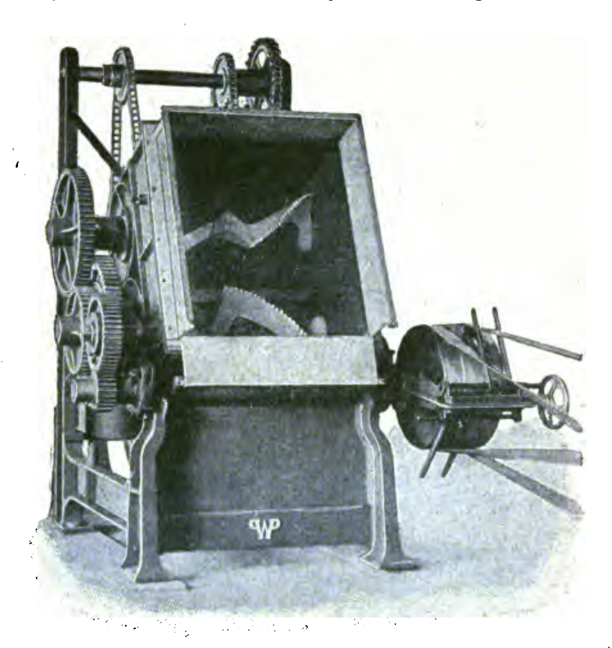


Fig. 2.

eingetragenen Produktes erzielt und verhindert, dass sich dasselbe anstaut und den Gang der Maschine hemmt.

---

genannten Firma wird heute nicht mehr ausgeführt. Eine spezielle Konstruktion für die Viskosefabrikation hat die genannte Firma nicht geschaffen, ihren Papierzerfaserer, der in der vorigen Auflage abgebildet wurde, aber insofern verbessert, als sie ihn noch mehr verstärkt, mit Doppelräderantrieb versehen, den gezahnten Sattel erweitert und bei grösseren Maschinen einen Dreischeiben-Reversierantrieb angebracht hat.

Die hier zum Abdruck gebrachten Clichéabzüge veranschaulichen recht gut die Maschine. Schnittzeichnungen, die einen besseren Einblick gestattet hätten, wurden mir von der oben genannten Firma nicht überlassen.

Der Trog ist etwas höher als die beiden darin liegenden Knetflügel und oben ganz offen. Derselbe ist im Innern roh gelassen und bildet die Gusskruste den sichersten Schutz gegen Färben der Masse.

Die Maschine ist ganz in Eisen und Stahl gebaut, hat Einrichtung für Vor- und Rückwärtsgang und bequem erreichbare Abstellung. Diese Spezialkonstruktion der „Universal-Knet- und Mischmaschine" wird seitens der Firma als „Papierzerfaserer" bezeichnet.

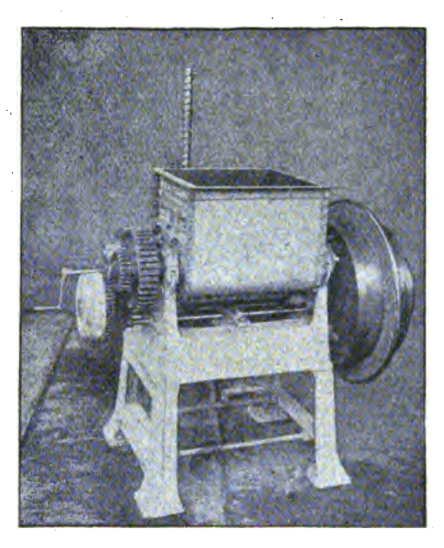


Fig. 3.

Es wurde oben bemerkt, dass auch Maschinen, wie sie in den Kautschukfabriken zum Durchkneten des Kautschuks mit Lösungsmitteln verwendet werden, auch in der Viskosefabrikation in Betracht kommen können. Die in Rede stehende „Universal-Knet- und Mischmaschine" kann auch zum Auflösen von Kautschuk verwendet werden, nur benutzt man in diesem Falle kleinere Nummern.

Das Rohmaterial wird mit einem Lösungsmittel angesetzt und sodann in die Knetmaschine gegeben. Bei langsamem Schaufelgang wird zunächst das sehr zähe Material verarbeitet, hierauf wird ein rascher Schaufelgang eingeschaltet und durch diesen das Material vollständig glatt und gleichmässig geschlagen.

Das Grundprinzip entspricht im übrigen genau der Maschine für die Papierfabrikation, nur sind im vorliegenden Falle die Schaufeln nicht gezahnt, sondern glatt, wie aus der beigegebenen Abbildung ersichtlich. Fig. 3 zeigt dieselbe in arbeitender und Fig. 4 in der zur Entleerung gekippten Stellung.

Beide hier besprochenen Typen der „Universal"-Knet- und Mischmaschine eignen sich zur Herstellung konzentrierter Xanthogenatlösungen; im allgemeinen wird vielleicht die mit den glatten

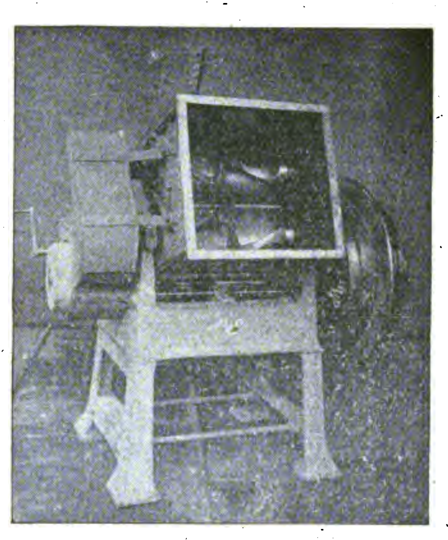


Fig. 4.

Schaufeln schon genügen. Besonders hervorzuheben wäre noch, dass es zweckmässig ist, während der Mahlung die Drehrichtung drei- oder viermal umzustellen, die Schaufeln oder Flügel also in umgekehrter Richtung laufen zu lassen.

* * *

Das Verfahren zur Herstellung von Rohviskose ist im Prinzipe seit der Entdeckung dieses Produktes dasselbe geblieben. So wird im Jahre 1903 von *C. H. Stearn* [1]) folgende Vorschrift zur Herstellung desselben empfohlen: 100 Teile Cellulose werden

---

[1]) *C. H. Stearn,* Journ. Soc. Dyers and Colour. 1903 S. 230; konf. *Thiele,* Chem. Ztg. 28 (1904), 715.

24 Stunden mit einer 17,7-prozentigen Lösung von Aetznatren behandelt. Der Überschuss an Natronlauge wird bis auf das dreifache Gewicht der angewendeten Cellulose abgepresst, und diese dann in geschlossenen Gefässen 48 Stunden stehen gelassen. Dann werden 75 Teile Schwefelkohlenstoff zugesetzt, und das Gemisch 5 Stunden durchgerührt. Das so erhaltene Produkt wird nun zur Verdunstung des überschüssigen Schwefelkohlenstoffes der Luft ausgesetzt, und darauf mit 54 Teilen Aetznatron, gelöst in 300 Teilen Wasser, verrührt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

b) Herstellung der „technisch reinen“ Viskose.

Die durch Zusammenbringen von Cellulose, Alkalihydroxyd und Schwefelkohlenstoff in der oben beschriebenen Weise erhaltene Verbindung, das Rohalkalicellulosexanthogenat, liefert mit einer entsprechenden Menge von Wasser versetzt eine dickflüssige mehr oder weniger intensiv gelb gefärbte Lösung, welche ausser der entstandenen wasserlöslichen Verbindung der Cellulose noch die durch Wechselwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff entstandenen Produkte insbesondere Thiokarbonate und Sulfide enthält. Wie bereits erwähnt, waren die Entdecker der Viskose zunächst der Meinung, dass die Gegenwart der sich bildenden Nebenprodukte für die meisten Zwecke gleichgültig sei, sie führten jedoch bereits in der ersten Patentbeschreibung eine Reihe von Mitteln, durch welche die entstandenen Nebenprodukte beseitigt werden könnten, an.

Wenn es für irgendwelche Zwecke erforderlich erscheinen sollte, eine von den Nebenprodukten mehr oder weniger freie Alkalicellulosexanthogenatlösung zu verwenden, so gelingt die Herstellung einer solchen gemäss D. R.-P. No. 70999 durch Anwendung eines der folgenden drei Verfahren:

1. die rohe Lösung kann mit irgend einer schwachen Säure, wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure angesäuert und der dadurch in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch Einblasen eines Luftstromes entfernt werden;

2. durch Zusatz einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure oder Natriumbisulfit wird die vorhandene Natriumsulfitverbindung in unschädliches Natriumthiosulfat und andere farblose Salze übergeführt und gleichzeitig die Lösung gebleicht;

3. endlich kann auch die wasserlösliche Alkalicellulosexanthogenatverbindung als solche entweder durch Natriumchloridlösung (Kochsalzlösung) oder durch starken Alkohol aus ihrer

rohen wässerigen Lösung gefällt, durch Waschen mit dem Fällungsmittel und Abpressen von der Mutterlauge befreit und alsdann wieder in reinem Wasser gelöst werden.

Von den angeführten Reinigungsverfahren hatte sich insbesondere letzteres rasch eingebürgert und man findet in der diesbezüglichen Literatur bis gegen 1900 grösstenteils Natriumchloridlösung[1]) oder für wissenschaftliche Versuche Alkohol, welcher wegen seines Preises technisch nicht in Betracht gezogen werden konnte ohne das Verfahren zu verteuern, als angewandte Fällungs- bezw. Reinigungsmittel angeführt. So z. B. machen *Cross, Bevan* und *Beadle* bei der „ersten“ wissenschaftlichen Untersuchung (vgl. Abschnitt II) sowohl von der Alkohol- wie auch von der Natriumchloridfällung Gebrauch. *Seidel* wendet ebenfalls zur Reinigung der Rohviskose (vgl. S. 46) die Alkoholfällung oder die Aussalzung an; er findet hierbei, dass die einmal durch eine dieser Agentien gefällte Xanthogenatverbindung sich schwieriger wieder in Wasser löst, hingegen ist die Lösung bedeutend heller und kann sogar farblos erhalten werden.

Schweflige Säure im Überschuss zu roher Viskose zugefügt, veranlasst eine rasche Zersetzung derselben. Verwendet man nur geringe Mengen derselben, so erhält man eine sogenannte „gebleichte Viskose“, indem die gelben Nebenprodukte durch Wechselwirkung mit der schwefligen Säure in farblose Verbindungen, die den Schwefel in anderer Form gebunden enthalten, umgewandelt werden.

Man kann z. B. durch Zusatz von etwa $^1/_3$ der dem ganzen vorhandenen Alkali entsprechenden Menge, nämlich von 1—2 Teilen Schwefeldioxyd in wässeriger Lösung auf 100 Teile 10proz. Viskose eine schön gebleichte Lösung herstellen. Die so gebleichte Viskose ist zwar weniger beständig als die gewöhnliche Rohviskose, einige Stunden bleibt aber immerhin vollständige Lösung.

Diese Lösung, welche farblos und weniger alkalisch ist als die Rohviskose, eignet sich für Zwecke, bei welchen die letzte wegen ihrer Alkalinität, Farbe oder der Gegenwart von Schwefel in der Form von Sulfiden nicht angewendet werden könnte.

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt man auch bei Verwendung von Natriumbisulfit (saurem schwefelsauren Natrium).[2])

---

[1]) Zu speziellen Zwecken werden auch Ammoniumsalze empfohlen. (Siehe später.)

[2]) Die Verwendung von Bisulfit (z. B. Natrium-, Aluminium- oder Calciumbisulfit) in der Viskosefabrikation schlägt für gewisse Zwecke auch *A. Fielding*, Salford (Engl.), (vgl. Amer. P. No. 708760

Insbesondere *E. Thomas, J. Bonavita* und *M. Olivier* wiesen in einer Patensbeschreibung „Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als Viskose bekannten Cellulosepräparates" (D. R.-P. No. 117461 vom 18. August 1899 ab) darauf hin, dass die Verwendung der schwefligen Säure und der sauren Salze derselben nebst den Vorteilen, die sie bieten, auch den grossen Übelstand haben, dass sie die Haltbarkeit des Produktes ausserordentlich beeinträchtigen und die Viskose für gewisse Zwecke vollkommen unbrauchbar machen. Sie empfahlen als Entfärbungsmittel die Benutzung von Natriumsulfit (neutrales schwefligsaures Natrium) und Zinkoxyd, welche Zusätze mit der Alkalicellulosemasse innig vermischt werden und neben der Beseitigung der Missfärbung und des üblen Geruches, die Haltbarkeit des Produktes wesentlich erhöhen.

Durch Einverleibung von Zinkoxyd in die Masse gelangen wir jedoch zu einem Produkt, welchem die Viskose mehr als Grundlage dient und ist daher eine eingehendere Besprechung dieses Verfahrens erst im nächsten Abschnitte am Platze. (Vgl. S. 82.)

Die vorgeschlagene Reinigung der Celluloseverbindung durch Aussalzen mittelst Natriumchlorid oder durch Fällung mittelst Alkohol erwies sich auf Grund eingehender Versuche von *Cross* und seinen Mitarbeitern ebenfalls als nicht genügend. Das technisch besonders in Betracht kommende Natriumchlorid entfernt wohl die anorganischen Salze und Schwefelverbindungen, dagegen werden die organischen Verbindungen in der alkalischen Lösung nicht gefällt.

Obgleich das Rohalkalicellulosexanthogenat und seine Lösung, die Rohviskose, für viele Zwecke unmittelbar angewendet werden können, ist die Benutzung derselben für andere Zwecke infolge der enthaltenen Verunreinigungen (Karbonate, Trithiokarbonate, Sulfide usw.) ausgeschlossen. Die im Abschnitte II in ausführlicher Weise beschriebene Untersuchung über Cellulosexanthogensäure von *Cross* und *Bevan* unter teilweiser Mitwirkung von *Briggs* (vgl. daselbst) bildete nun die Grundlage eines neuen Reinigungsverfahrens, welches sich die *Viscose Syndicate Limited* in London durch das D. R.-P. No. 133144 vom 31. März 1901 ab im Deutschen Reiche schützen liess.[1]) (Vergl. Anhang S. X.)

---

vom 9. September 1902 und entspr. Brit P. No. 20397 vom 12. Oktober 1901, veröffentlicht 20. August 1902) vor.

[1]) Das Verfahren wird geschützt durch D. R.-P. No. 133144 vom 31. März 1901 ab, Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger 9. Juni 1902; Brit. P. No. 3592 vom 19. Februar 1901; Franz. P. No. 309548

Die neue Reinigungsmethode beruht auf der bereits erwähnten Beobachtung, dass das Natriumsalz und andere Salze der Alkalicellulosexanthogensäure durch schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure usw. bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden. Man kann also das Alkalicellulosenxanthogenat oder die Rohviskose mit überschüssiger Essigsäure oder anderen schwachen Säuren behandeln, ohne dass die Celluloseverbindung angegriffen wird. Andererseits werden die alkalischen Verunreinigungen durch die Säuren einfach zersetzt, indem das Alkali in das essigsaure Salz übergeführt wird, und Kohlensäure, Trithiokohlensäure, wie auch Schwefelwasserstoff freigemacht und leicht entfernt werden können.

In der Beschreibung des ersten deutschen Patentes, die Herstellung der Viskose schützend (D. R.-P. No. 70999), ist bereits angegeben worden, die Zersetzung der Nebenprodukte teilweise durch Zusatz schwacher Säuren vorzunehmen. (Vgl. S. 53 Reinigungsverfahren 1.) Die Behandlung mit Säure wurde aber derartig begrenzt, dass eine vollständige Zersetzung der Nebenprodukte nicht eintreten konnte, weil in Unkenntnis des erwähnten Verhaltens des Xanthogenats und der Viskose gegen schwache Säuren, die Zersetzung des Natriumsalzes der Cellulosexanthogensäure vermieden werden sollte.

Wenn die Lösung des Rohalkalixanthogenats ausser mit der schwachen Säure auch mit einem neutralen wasserentziehenden Agens, wie Natriumchlorid, Alkohol usw., behandelt wird, so erhält man das Alkalicellulosexanthogenat als unlöslichen Niederschlag. Da das Xanthogenat in saurer Lösung gefällt wird, ist es von den sonst der Verbindung beigemischten Alkalien frei, dasselbe besitzt im Gegensatz zu der sonstigen schleimartigen Beschaffenheit, unter diesen Umständen gefällt, eine lederartige Beschaffenheit und ballt sich beim Schleudern oder Pressen nicht zusammen. Das Produkt kann also leicht von der Mutterlauge befreit werden.

Das Verfahren lässt sich auch dadurch modifizieren, dass man das Entwässerungsmittel vor dem Zusatz der schwachen Säure zugibt.

Durch Waschen des auf die eben angegebene Weise erhaltenen Xanthogenats mit einer verdünnten Natriumchloridlösung oder mit verdünntem Alkohol und nachträgliches Pressen oder Schleudern kann ein weiterer Reinigungseffekt erzielt werden.

---

vom 30. März 1901. Veröffentlicht 26. Juni bis 3. Juli 1901, Amer. P. No. 717355 vom 30. Dezember 1902 u. a. m.



Das nach der Reinigung sich ergebende technisch-reine Produkt (das hydratisierte Natriumsalz der Alkalicellulosexanthogensäure; näheres vgl. Abschnitt II, 2) löst sich rasch und vollständig in Wasser wieder auf, und dessen Lösung ist fast farb- und geruchlos. Über die bei der Ausübung des Verfahrens in Betracht kommende Wiedergewinnung der angewandten Essigsäure, der Natriumchloridlösung usw., sei auf die Patentbeschreibung verwiesen.

Als das Reinigungsverfahren mittelst Essigsäure und Natriumchlorid bekannt wurde, glaubte man nun tatsächlich, dass der Gewinnung eines reinen Produktes nichts mehr im Wege stehe und es wurden wieder Bemühungen rege, die Viskose in verschiedenen technischen Industriezweigen einzuführen. Wenn auch nicht geleugnet werden kann, dass man durch das neue Verfahren dem seit Jahren vorschwebenben Endziele der Herstellung „reiner" Viskose auf billigem Wege näher getreten ist, so ist man berechtigt, schon allein aus den neueren Reinigungsverfahren, die *Cross* und seine Mitarbeiter in letzterer Zeit ausarbeiteten, zu entnehmen, dass dasselbe in vieler Richtung noch verbesserungsfähig ist. Besonders muss aber in Betracht gezogen werden, dass der gewünschte Reinheitsgrad des Xanthogenats bezw. der Viskose je nach dem im Auge gehabten technischen Verwendungszweck ein recht verschiedener ist und somit könnte unter gewissen Umständen bereits das oben beschriebene — wir wollen es zum Unterschiede von den anderen besprochenen als „Essigsäure-Natriumchlorid-Reinigungs-Verfahren" bezeichnen — gute Dienste leisten.

Von den verschiedenen Kritiken, die mir über dieses Verfahren bekannt geworden sind, möchte ich insbesondere eine, welche zwar nicht das Verfahren selbst besonders tangiert, sondern in kurzen Zügen in sehr prägnanter Weise insbesondere das technisch-ökonomische Moment berücksichtigt, an dieser Stelle wörtlich wiedergeben. Dieselbe rührt vom „*E. B.*"-Referenten der von Dr. *A. Buntrock* herausgegebenen „Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie" (in letzterer Zeit als „Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie" bezeichnet) und lautet folgendermassen: [1])

---

[1]) Zeitschrift f. Farben- und Textil-Chemie(-Industrie) 1 (1902), 607. — Ich möchte hier auch bemerken, dass ich im Laufe dieser Arbeit bei der Besprechung verschiedener patentierter Verfahren insbesondere auf die in der *Buntrock*schen Zeitschrift geübte Kritik verweisen oder dieselbe kurz anführen werde, weil ja bekanntlich in dieser Zeitschrift der gewiss anderen Fachzeitschriften sehr empfehlenswerte Modus des Kritisierens ein und desselben patentierten Verfahrens von verschiedenen Fachleuten geübt wird. Es ist fast

„Die Viskose hat die Hoffnungen, die man berechtigterweise auf sie setzte, bis heute (1902) nur zum Teil verwirklicht.

Nur da, wo das gefärbte Rohprodukt direkt lokale Verwendung finden konnte (z. B. zum Leimen von Papier), oder wo das hornartig gewordene Koagulationsprodukt als Ersatz für Horn und dergl. Interesse hat, hat die Viskose einige Beachtung gefunden.

Nicht ganz mit Unrecht wurde schon von anderer Seite bemerkt, dass gerade die Vielseitigkeit der Verwendbarkeit der Viskose ein Grund sei zur Verhinderung ihrer Einführung in die Technik[1]); der Hauptgrund der bisherigen finanziellen Misserfolge mag indessen vielleicht hauptsächlich in dem Umstande zu suchen sein, dass sich nicht jedermann gern mit der Selbstherstellung der Viskose oder gar ihrer Reinigung in grösserem Massstabe befassen wird und dass andererseits die rasche Zersetzlichkeit der Viskose und die zum mindesten als lästig zu bezeichnenden Zersetzungsprodukte derselben, die Herstellung und Versendung der Viskose von einer Centralstelle aus sehr erschweren. Erst wenn es einmal gelungen sein wird, gereinigte farblose Viskose in trockenem Zustande oder mit einer glücklichen Beimengung als in Wasser direkt lösliche, haltbare Masse zu sehr billigem Preise zu versenden, wird die Viskose mit den bislang gebräuchlichen Präparaten rivalisieren, bezw. dieselben mit Vorteil zu verdrängen vermögen. Inwiefern in dem Produkt vorliegenden Patentes bereits der Idealkörper vorliegt, muss erst die Zukunft lehren."

---

unverständlich, weshalb diese sehr praktische und für Interessenten sehr wichtige Einrichtung nicht überall Anklang gefunden hat.

[1]) Dieser Passus bedarf vielleicht des besseren Verständnisses halber einer Aufklärung, die ich durch Anführung der Schlussworte der ersten Auflage dieser Monographie am besten zu geben glaube. Ich sage dort (vergl. Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. IV. 1900/01. S. 308, bezw. Sonder-Ausgabe, Leipzig, Klepzig. 1901, S. 39): Auf den Fortschritt, den die Wissenschaft durch diese Erfindung gemacht, ist es gewiss nicht notwendig, des Näheren hinzuweisen, und sei zum Schluss dieses Aufsatzes dasjenige, was *O. N. Witt* (gelegentlich eines Berichtes über die Chemie auf der Pariser Weltausstellung 1900) über die Viskose mitteilt, angegeben:

„Die Viskose ist sicher eine sehr bemerkenswerte Erfindung, von der wir noch viel hören werden. Ihr Hauptfehler besteht in ihrer Vielseitigkeit, welche ihre Entwicklung naturgemäss hemmt."

Vergl. auch *B. M. Margosches*, „Technische Fortschritte auf dem Gebiete der Viskose". I. Bericht: Celluloid-Industrie 2 (1901/1902), 40 und *E. Thomas*, „Viskose und Viskoid". Berichte des IV. internationalen Kongresses für angewandte Chemie. Bd. I S. 531 (1902).

Nachdem die Hauptreinigungsverfahren besprochen wurden, möchte ich nun die neuesten patentierten Reinigungsverfahren, die grösstenteils für spezielle Zwecke ausgearbeitet worden sind, kurz anführen. Über den Wert derselben lässt sich heute noch kein definitives Urteil fällen, es ist nur zu befürchten, dass durch die verschiedenen anempfohlenen Manipulationen bezw. Behandlungen mit verschiedenen Reagentien eine Verteuerung des an und für sich billigen Viskose-Herstellungsverfahrens eintreten könnte. Eine Reinigung ist aber, wie technische Versuche immer mehr und mehr erweisen, unbedingt notwendig und daher das Aufsuchen weiterer Reinigungsverfahren geboten.

Der Systematik halber habe ich es bis nun vermieden, die Bedingungen, unter welchen aus der Viskose die Cellulose in unlösliche Form abgeschieden werden kann, des Näheren zu erwähnen, da ja die Besprechung derselben am zweckmässigsten im Kapitel „Eigenschaften der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose“ erscheint.

Zur Besprechung eines neueren in Frankreich von der *Société française de la Viscose*, Paris, zum Patent angemeldeten Verfahrens zur Reinigung des Cellulose-Xanthogenats zwecks Darstellung technisch-reiner Viskose (Franz. Pat. No. 334636 vom 14. August 1903) erscheint es jedoch zweckmässig, bereits hier kurz vorauszuschicken, dass man auf verschiedene Wege, insbesondere aber 1. durch die freiwillige Zersetzung der Lösung (Viskose), welche nach einiger Zeit eintritt, 2. durch Erhitzen auf eine höhere Temperatur, oder 3. durch Oxydation (mittelst Luft) usw. die Abscheidung unlöslicher spezifische Eigenschaften besitzender Cellulose erreichen kann. (Vgl. S. 66.)

Was nun das obengenannte Reinigungsverfahren betrifft, so besteht dasselbe[1]: 1. in der Koagulierung der Rohviskose mittelst Wärme, 2. in der nachfolgenden Reinigung des Produktes durch Salzlösungen und 3. in der Auflösung des so gereinigten Xanthogenats in einer alkalischen Lauge bestimmten Inhalts, je nach dem Anwendungszweck.

Das Reifen der Viskose, d. h. die Umwandlung in für technische Verwendung mehr geeignete Polymerisierungsprodukte, wurde sonst nur durch einfaches Lagern bei gewöhnlicher Temperatur unter Beanspruchung einer Dauer von 6—7 Tagen vollzogen. Dieses Lagern ist nach obengenannter Patentinhaberin kostspielig

[1]) Konf. Ref. „Zeitschr. für Farben- und Textil-Chemie“ (oder Industrie) 3 (1904), 114. Vergl. auch die hierzu geübte Kritik vom „Bt.“-Referenten. Daselbst 3 (1904), S. 134.

und auch schädlich, weil die Viskose dabei durch den Kontakt mit den Nebenprodukten verändert wird, während das neue Reifeverfahren rascher und weniger nachteilig ist. Man beginnt bei 45—50° und vollendet das Erhitzen bis zur völligen Koagulierung der Masse, die nach einigen Stunden beendet ist. Die Masse wird zerkleinert und mit Salzlösungen (von Natriumchlorid, Aluminiumsulfat, Alaun, Natriumbikarbonat usw.) gewaschen, die die Nebenprodukte auflösen, ohne die Viskose anzugreifen. Das Xanthogenat (entsprechend der Formel mit C_{24}) wird alsdann mit Natronlauge in Lösung gebracht.

In einem Zusatz-Patent vom 25. November 1903 wird seitens derselben Firma das eben beschriebene Verfahren vervollkommnet.[1]) Die Lösung des Xanthogenats wird auf 45—50° erhitzt, um eine vollständige Koagulierung zu erzielen, und bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur gewaschen, weil sonst die Masse eine zu grosse Härte annimmt und auch kompakt wird, was die Reinigung bedeutend erschwert. Das Waschen kann mit verschiedenen Salzlösungen (vergl. oben), besonders mit Lösungen von Alkali- und Erdalkalisulfiden allein oder im Gemisch mit Natriumbikarbonat, Alaun, Aluminiumsulfat, Kochsalz, Glaubersalz usw. erfolgen.[2])

Andere Reinigungsverfahren des Xanthogenats, die erst vor kurzer Zeit in die Öffentlichkeit gelangten, bezwecken insbesondere, eine gereinigte Viskoselösung zur Verarbeitung auf künstliche Fasern herzustellen.

---

[1]) Konf. Ref. „Zeitschr. für Farben- und Textil-Industrie". 3 (1904), 185.

[2]) Das oben besprochene Verfahren (Haupt- und Zusatz-Patent) finden wir ferner, wenn auch teilweise in anderer Fassung, durch das Brit. Pat. No. 21030/1903, veröff. 11. November 1903 (*Viscose Syndicate Limited* und *C. F. Cross*-London), Amer. Pat. No. 763266 vom 21. Juni 1904 *(C. F. Cross* und *D. Spruance)* u. a. m. geschützt. In der britischen Patentschrift wird konf. Ref. „Celluloid-Industrie 8 (1903/04) 24 bemerkt: Um von dem Cellulosexanthogenat die anhaftenden alkalischen Verunreinigungen zu entfernen, erhitzt man die alkalische Rohlösung derselben ein bis zwei Stunden lang auf 50° C. unter fleissigem Umrühren und behandelt sie dann mit der doppelten Gewichtsmenge einer gesättigten Natriumkarbonatlösung. Der sich hierbei abscheidende Niederschlag wird herausgehoben, zerkleinert und auf einem Filter mit Bikarbonat- und Schwefelnatriumlösung gewaschen Nach dem Zentrifugieren löst man das Produkt in konzentrierter Natronlauge auf und erhält eine gereinigte Viskose. Um während dieser Behandlung Wasseraufnahme und Wiederlösung des Produktes zu verhindern, fügt man Chlorammonium und Natriumsulfatlösung hinzu.

Die *Vereinigten Kunstseidefabriken Akt.-Ges.* Frankfurt a. M. bezw. *F. & A. Lehner*, Zürich, verwenden als Fällungsmittel für die Viskose verdünnte Schwefelsäure. Wie wir gesehen haben, wurde eine grosse Reihe von Agentien zum Fällen des Xanthogenats aus seiner wässerigen Lösung verwendet; Schwefelsäure wurde aber bisher hierzu nicht in Betracht gezogen, da die damit gefällten Produkte durch mitgefällten Schwefel gelb gefärbt waren. Dieser Umstand lässt sich nach einem Verfahren der obengenannten Firma[1]) (Herstellung von farblosen Cellulosefilms und Cellulosefäden) dadurch beseitigen, dass man die gefällte Cellulose mehrmals in Lösungen von Sulfiden, Sulfhydraten, Sulfiten oder Bisulfiten der Alkalien oder alkalischen Erden taucht. Durch diese Operation wird das Produkt weiss; man wäscht dann mit warmem Wasser und trocknet. Das auf diese Weise hergestellte Produkt wird zur Herstellung farbloser Films oder Fäden empfohlen.

Eine der lästigsten Verunreinigungen der Rohviskose bilden die sich durch Wechselwirkung zwischen Alkali und Schwefelkohlenstoff gebildeten Schwefelverbindungen: Thiokarbonate und insbesondere Sulfide. Behandelt man nun die Rohviskose mit Ammoniumsalzen, wie es bei der Herstellung künstlicher Fasern (z. B. nach dem *Stearn*schen Verfahren, vgl. S. 102) üblich ist, so bilden sich unter anderem auch Sulfide und Sulfhydrate des Ammoniums, welche verursachen, dass das erhaltene Endprodukt hart und steif ist. Dieser Übelstand ist dadurch hintanzuhalten, dass man die Fasern oder Fäden, nachdem sie aus dem Ammoniumsalzbad herausgenommen worden sind, mit einer Lösung irgend eines Metallsalzes behandelt werden, welches durch Wechselwirkung mit den alkalischen Schwefelverbindungen oder Hydrosulfiden ein unlösliches Sulfid bildet. Zu diesem Zwecke empfehlen sich insbesondere Lösungen von Eisensulfat, von Zink- und Mangansalzen. Auf dieses von *Ch. H. Stearn* herrührende Verfahren kommen wir bei der Besprechung der Herstellung der Viskoseseide noch zurück.[2])

---

[1]) Das Verfahren wird geschützt durch: Brit. Pat. No. 17503/1902, veröff. 17. Juni 1903; Franz. Pat. No. 323474 vom 4. August 1902, erteilt 18. September 1903; Amer. Pat. No. 724020 vom 31. März 1903; Belg. Pat. No. 164908 vom 16. August 1902 u. a. m.

[2]) Das Verfahren wird geschützt durch: D. R.-P. No. 152743 vom 2. Juli 1902 ab Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 16. Mai 1904 (Fürst *Guido Henckel von Donnersmarck*-Neudeck); Brit. Pat. No. 7023/1903, veröff. 10. Juni 1903 (*Ch. H. Stearn*-Westminster, Engl.); Amer. Pat. No. 725016, erteilt 7. April 1903 (*Ch. H. Stearn*-Westminster und *F. T. Woodley*-Plumbstead, Engl.); Franz.

Endlich möchte ich hier noch ein Verfahren der *Vereinigten Kunstseidefabriken, Akt.-Ges.*, Frankfurt a. M., bezw. der Firma *Alfred Lehner* in Zürich, welches in verschiedenen Staaten unter der Bezeichnung „Verfahren zur Herstellung alkalischer Viskoselösungen“ zum Patent angemeldet wurde, erörtern.[1])

Durch die nach diesem weiter unten näher angeführten Verfahren erfolgte Arbeitsweise wird nach den Angaben der genannten Patentanmelderin eine grössere Haltbarkeit und eine direkte Abscheidung farbloser Viskose erreicht. In Deutschland erfolgte, meines Wissens, auf die diesbezügliche Patentanmeldung, bezeichnet „Verfahren zur Herstellung einer alkalischen gallertartigen Viskoselösung“ (L. 16912, Kl. 29b, vom 20. Juni 1902, ausgelegt 8. Januar 1903) noch keine Erteilung. Die Beschreibung, die für das deutsche Reichspatent dienen soll (vergl. Anhang S. LXII), deckt sich aber mit dem Inhalte der ausländischen Patente, und man kann daher die Vorschrift, nach welcher die obengenannte Firma farblose Viskose herstellt, auch aus der deutschen Anmeldung entnehmen: „100 Teile Cellulose, nach den Angaben von *Cross* und seinen Mitarbeitern auf Viskose verarbeitet, werden in etwa 1800 Teilen Kali- oder Natronlauge von 1,22 spez. Gewicht aufgelöst. Die Lösung erfolgt leichter als mit Wasser allein; dieselbe ist auch dünnflüssiger, würde jedoch, auf Cellulosehydrat direkt weiter verarbeitet, bei deren Ausscheidung ein weissgelbliches, nicht farbloses Produkt liefern. Es wird deshalb die erhaltene alkalische gallertartige Lösung unter stetem Rühren auf 60—80° C. erhitzt. Dabei treten Umsetzungen ein; das Alkali scheint auf die Schwefelverbindungen einzuwirken. Die Lösung färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lösung koaguliert jedoch weder jetzt noch beim Erkalten.

Für die spätere Verwendung ist es wichtig, so lange und so hoch zu erwärmen, bis eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Dies wird auf einfache Weise dadurch festgesetzt, dass ein Tropfen der heissen Lösung auf einer Glasplatte verstrichen und in konzentrierte, wässerige Chlorammoniumlösung eingetaucht, sogleich ein vollständig farbloses, klares, festes Häutchen gibt. So-

Pat. 334515 vom 8. August 1903 (*Société francaise de la viscose*-Paris); Öst. Pat. No. 16112 vom 4. August 1903, erteilt 1. Jannar 1904 (*Ch. H. Stearn*-Westminster).

[1]) Das Verfahren wird geschützt durch: Brit. Pat. No. 17502 vom 8. Aug. 1902, veröffentl. 6. Mai 1903; Franz. Pat. No. 323473 vom 4. August 1902, erteilt 13. September 1902; Belg. Pat. No. 164909 vom 16. August 1902.

lange dasselbe noch trüb weisslich erscheint, ist die Umsetzung unvollständig. Bei weniger hohem Erhitzen, z. B. auf nur 50 bis 60° C., dauert diese Umsetzung mehrere Stunden, während sie bei höherer Temperatur (70—90° C.) rasch erfolgt.

Die nachherige Haltbarkeit der Lösung ist bedingt durch ihren Gehalt an Alkali. Eine Alkalimenge in der Lösung, entsprechend dem Gewichte der zur Viskoseherstellung verwendeter Cellulose wirkt schon sehr verzögernd auf eine spätere Koagulierung. Am vorteilhaftesten hat sich die Anwendung einer drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Ätzkali oder Ätznatron auf ein Teil Cellulose erwiesen.

Die Verwendung dieser Lösung ist die gleiche wie die der Viskoselösung, nur ist der vorhandene Überschuss an Alkali nachher zu neutralisieren, was jedoch keine weiteren Schwierigkeiten bietet. Das ausgeschiedene Cellulosehydrat zeigt sich klar und farblos."

Durch den Zusatz eines grossen Überschusses an Alkali soll somit die Herstellung einer haltbaren Viskose erfolgen. So weit ich mich durch Versuche in kleinem Massstabe überzeugen konnte, bietet dieses an und für sich nicht besonders originelle Verfahren keine Vorteile gegenüber den bisher bekannten.[1])

C. F. Cross äussert sich über dieses Verfahren gelegentlich der Wiedergabe des englischen Patentes (in deutscher Übersetzung) in der Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie **3** (1904), 26 wie folgt:

„Es kann kaum behauptet werden, dass eine Erfindung vorliegt. Die wissenschaftliche Basis des Verfahrens ist in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft **34**, (1901) 1517/20 und in Researches on Cellulose von *Cross* und *Bevan* (1901) angegeben worden. Die Herstellung einer Viskose unter weiterem Zusatze von Ätznatron ist in der Praxis schon bekannt — und die Proportion bis auf 400 Proz. der vorhandenen Cellulose zu erhöhen, vermehrt nicht nur die Selbstkosten der Viskose in hohem Masse (600 Mark pro Tonne Cellulose Mehrkosten), sondern auch die Kosten der darauf folgenden Behandlungen, den quantitativen Verhältnissen zufolge."

---

[1]) Ich möchte bereits hier erwähnen, dass *Ch. Stearn* auf Grund mannigfaltiger Versuche zu dem Schlusse gelangt ist, dass die Viskose auch in alkalischer Lösung Zersetzung erleidet und zwar in Gegenwart grösserer Mengen von Natronlauge in mehrere wohldefinierte Modifikationen allmählich übergeht. Näheres hierüber siehe weiter unten unter: „c) Eigenschaften der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose". (Vergl. S. 73.)



Während in anderen Staaten auf das hier besprochene Verfahren bereits der Patentschutz erteilt worden ist, wurde in Deutschland auf dasselbe, wie bereits bemerkt, noch kein Patent erteilt, wahrscheinlich wegen eines Einspruchs der Viskose-Gesellschaft.[1])

---

[1]) Wie bereits an anderer Stelle erwähnt wurde, findet man in der „Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie" bei der Wiedergabe einer Patentbeschreibung gewöhnlich auch eine oder mehrere Kritiken über das besprochene Verfahren, was dem Verfasser dieser Monographie, bei den wenigen Kritiken über Viskose, die bisher in die Öffentlichkeit geraten, gewiss sehr willkommen ist.

Bei Beschreibung des englischen Patentes des in Rede stehenden Verfahrens (Zeitschr. f. Farben- und Textil-Industrie 3 (1904) 26 finden sich drei diesbezügliche Kritiken. Die eine rührt von *Cross* her und wurde bereits oben zitiert. Die zweite, vom Referenten *E. E. R.* herrührend, ist in ganz allgemeinen Zügen gehalten, ohne das Verfahren zunächst einer Nachprüfung unterzogen zu haben und lautet:

„Falls durch die beschriebene Behandlung tatsächlich ein weisses Cellulosematerial bei der Fällung der Viskoselösung entsteht, so ist damit einem grossen Übelstande bei der bisherigen Verarbeitung der Viskoselösung abgeholfen. Indessen ist es doch sehr wahrscheinlich, dass bei der Erwärmung eine tiefgreifende Veränderung der Cellulose stattfindet, wodurch einerseits Materialverlust entsteht und andererseits voraussichtlich eine geringe Festigkeit des aus der Lösung wiedergewonnenen Cellulosematerials bedingt wird."

Eine dritte Beurteilung des Verfahrens wird vom Referenten *Bt.* der genannten Zeitschrift geliefert, nachdem sich derselbe durch Ausführung von Versuchen über das Verfahren orientiert hatte. Die Versuche wurden jedoch nicht mit Alkalilauge, sondern mit Soda- bezw. Pottaschelösung durchgeführt und können daher, genau genommen, zur Beurteilung des in Rede stehenden Verfahrens nicht herangezogen werden. Die Gründe, aus welchen der Referent *Bt.* sich der Alkalikarbonatlösungen bedient hatte, sind gewiss auf die allem Anscheine nach irrtümlichen Angaben der deutschen Übersetzung der englischen Patentbeschreibung zurückzuführen. In dieser Übersetzung wird erwähnt: „... von 1800 Teilen einer Pottasche- oder Sodalösung von spez. Gewicht 1,22 ..." „Die Verwendung der drei- bis vierfachen Gewichtsmenge an Soda oder Pottasche auf einen Teil Cellulose ..." usw. Die englische Original-Patentschrift steht mir zwar zurzeit nicht zur Verfügung, ich schliesse jedoch aus der mir zur Verfügung stehenden legalisierten Abschrift der deutschen Patentanmeldung, die sonst ihrem ganzen Inhalte nach mit der erwähnten deutschen Übersetzung des englischen Patentes übereinstimmt, wie aus den Angaben *Cross'*, der zum Unterschiede vom *Bt*-Referenten das „Aetznatron" anführt, dass das Nennen der Alkalikarbonate an Stelle der Hydroxyde einem Übersetzungsfehler zuzuschreiben ist. Gerade bei der Übersetzung der „kaustischen Alkalien" und „Alkalikarbonaten" aus dem Französischen oder Englischen unterläuft in Referaten des öfteren ein solcher Fehler.

c) Eigenschaften der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose.

Der Systematik wegen widme ich den Eigenschaften der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose ein besonderes Kapitel. Ich will jedoch gleich bemerken, dass es nicht möglich war, tatsächlich alles, was sich auf dieses Thema bezieht, hier schon mitzuteilen. Wie bereits einleitend erwähnt wurde, bildet gerade

---

Die diesbezüglichen Versuche des *Bt*-Referenten scheinen mir jedoch des Interesses, betreffend das Verhalten der Viskose, nicht zu entbehren, und sie sollen daher an dieser Stelle unter Anführung der Kritik wiedergegeben werden.

„Statt wie bislang nach *Cross* und *Bevans* Verfahren Aetznatron zur besseren Verflüssigung der Viskoselösungen zu verwenden, wählen die Patentnehmer Soda oder Pottasche, indem sie vermutlich bei diesen Salzen eine mildere Einwirkung auf die Cellulose voraussetzten als bei Aetznatron. Etwas freies Aetznatron wird indessen praktisch nicht zu verwenden sein.

Nach *Cross* und *Bevans* Angaben, aus Natroncellulose und Schwefelkohlenstoff bereitetes Cellulosexanthogenat in Soda- oder Pottaschelösung vom spez. Gewicht 1,22 im Gewichtsverhältnis von 5,5 zu 100, wie von den Patentnehmern empfohlen, gelöst, ergibt allerdings eine weniger viskose und dünnflüssigere Lösung, als wenn ein gleiches Volumen Wasser zur Lösung verwendet worden wäre, so dass man vermuten könnte, die Tendenz zur Dissoziation sei geringer als bei rein wässriger Viskose. Es tritt indessen bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch Koagulation ein, wobei zugleich ein Teil des Salzes zum Auskrystallisieren kommt.

Entschieden irrtümlich scheinen die weiteren Angaben der Patentbeschreibung zu sein.

Wenigstens ist es dem Referenten weder beim längern Erwärmen auf 60° im Wasserbad, noch bei raschem Erhitzen auf 90° im Kolben, wenn auch bei stetem Schütteln, gelungen, je etwas anderes zu erhalten als bei der Viskose, nämlich eine braune Schwefellauge und ein Koagulum von Cellulosehydrat.

Ein Erhitzen unter Druck dürfte zu einer vollständigen Zersetzung führen, liegt auch ausserhalb des Rahmens der Patentbeschreibung.

Bringt man die soda- oder pottaschehaltige Viskoselösung in konzentrierte Salmiaksalzlösung, so scheidet sich das bekannte Cellulosehydrat ab; es unterscheidet sich anscheinend durch nichts von dem aus *Cross* und *Bevan*scher wässriger Viskose erhaltenen.

Irgend ein technischer Fortschritt gegenüber dem Bekannten lässt sich daher in dem vorliegenden Patent schlechterdings nicht erkennen, eher das Gegenteil."

Aus diesen Versuchen ist auch zu entnehmen, dass das Verhalten der Viskose gegen Alkalikarbonate nicht verschieden ist von demjenigen gegen Alkalihydroxyde. Im übrigen enthält die Rohviskose stets eine mehr oder minder grosse Menge an Karbonat.

die Eigenschaft der Viskose, sich in amorphe Cellulose umzulagern, die Grundlage ihrer Verwendbarkeit, und es wird daher, um Wiederholungen zu vermeiden, der diesbezügliche Teil hier nur kurz angedeutet werden können, um erst im nächsten Abschnitt ausführlich zur Besprechung zu gelangen. Ferner muss auch darauf hingewiesen werden, dass einige Eigenschaften der Viskose, wenn auch in sehr kurzen Zügen, bereits in den vorigen zwei Abschnitten des besseren Verständnisses halber erörtert werden mussten und sei auf die dort gemachten Mitteilungen hier ebenfalls verwiesen.

Die Viskose, die wässerige Lösung des Alkalisalzes der Alkalicellulosexanthogensäure, ist im reinen Zustande farblos; das unmittelbar durch Behandeln von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff erhaltene Produkt liefert eine der Konzentration entsprechend mehr oder weniger gelbgefärbte wässerige Lösung. Die Farbe der Letzteren ist, wie bereits mehrfach hervorgehoben wurde, auf die durch Nebenreaktionen sich bildenden Thiokarbonate und anderen Verbindungen zurückzuführen.

1) Überführung der Viskose in Hydrocellulose. Die wässerige Lösung des Alkalicellulosexanthogenats ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei Luftabschluss längere Zeit beständig, an der Luft wird sie langsam zerlegt unter Bildung einer Cellulose von bestimmter Zusammensetzung[1]; es findet somit an der Luft eine freiwillige Zersetzung bezw. Koagulation statt. Durch Zufuhr von Wärme bezw. durch Hinzufügung spezieller chemischer Agentien wird die sonst nur sehr langsam stattfindende Zersetzung beschleunigt, wovon insbesondere bei der Verwendung der Viskose zur Herstellung von Viskoid usw. usw. Gebrauch gemacht wird.

α) Freiwillige Koagulation. Die wässerige Lösung wird während eines Zeitraumes, welcher von der angewandten Herstellungs- und Reinigungsmethode abhängig ist, sich selbst überlassen; es ensteht eine feste Koagulationsmasse, welche aus einer wasserhaltigen (hydratisierten) Cellulose besteht und zunächst dasselbe Volumen einnimmt, wie die ursprüngliche Lösung. Die koagulierte Masse schrumpft dann allmählich zusammen und wird von einer gelben alkalischen Lösung umgeben. Bei diesem Zusammenschrumpfen behält die Cellulose die Gestalt des sie enthaltenden Gefässes.

β) Koagulation, hervorgerufen durch Temperaturerhöhung. Die wässerige Lösung des Xanthogenats kann in dünnen Schichten bei Temperaturen, die 50° C. nicht übersteigen, ohne

[1]) Vergl. z. B. *H. Ost*, Lehrbuch der chemischen Technologie, 5. Auflage, Gebr. Janneke, Hannover 1903, 456.



merkliche Zersetzung eingedampft werden; die hierbei erhaltene Trockensubstanz besitzt noch ihre ursprüngliche Lösungsfähigkeit.

Bei etwas höheren Temperaturen, z. B. bei 70—80° C., verdickt sich die Lösung ziemlich rasch und bei 80—90° findet eine fast momentane Koagulation statt. (Hierüber vergl. auch unter IIIb.)

γ) Koagulation hervorgerufen durch chemische Agentien. Natriumchloridlösungen, wie auch wässerige Lösungen einiger anderer Neutralsalze, fällen aus der Viskose die Alkalicellulosexanthogenatverbindung wieder aus, welche, nach dem Auswaschen vom mitgerissenen Salz, in Wasser wieder gelöst, eine von den Nebenreaktionsprodukten — allerdings, wie wir gesehen haben, bei weitem nicht vollständig befreite — Viskose liefert.

Ein ähnliches Verhalten wie Natriumchlorid zeigt auch Alkohol.

Das Xanthogenat wird durch Alkohol in Massen von lederartiger Konsistenz, durch Natriumchlorid dagegen in einem flockigen und aufgeschwemmten Zustande ausgefällt.

Behandelt man die Rohlösung mit Alkohol oder Kochsalzlösung, löst das erhaltene Koagulum in Wasser und wiederholt diese Behandlung mehrmals, so nimmt der Gehalt an Schwefel und an Natrium ab. Das Mengenverhältnis beider aber bleibt das nämliche. (Vergl. S. 24[1]) und 25.) Die Lösungen werden dabei immer viskoser und unstabiler. Es scheint danach, dass der in Reaktion tretende Rest der Cellulose nicht immer der gleiche ist. (Das kleinste Molekül, das nach *Beadles* Ansicht angenommen werden kann, ist $C_{48}H_{80}O_{40}$.) Die Tatsache, dass eine Lösung von 2 Teilen Cellulose in 1000 Teilen Wasser bei der Koagulation ihr Volumen nicht ändert, führt zu der Vermutung eines sehr hohen Molekulargewichtes.[2])

Die hier mitgeteilten Erscheinungen bringen zum Ausdruck, dass diese Xanthogenatverbindung ein Produkt der Association

---

[1]) Seite 24 soll es 19 : 20 heissen.

[2]) Mit den mitgeteilten Reaktionen der Verbindung ist die Formel

$$C \begin{cases} OX \\ = S \\ SNa \end{cases}$$

in gutem Einklange. Da aber die Lösung mit Benzoylchlorid Cellulosebenzoat liefert, so ersetzt *Beadle* dieselbe durch

$$C \begin{cases} OXONa \\ = S \\ SNa \end{cases}$$

worin X einen Celluloserest bezeichnet, dessen Molekulargewicht ein verschiedenes in verschiedenen Fällen sein kann, und der den chemischen Charakter einer Alkalicellulose besitzt.

von Cellulose, Alkali- und Schwefelkohlenstoff darstellt, welches auf verschiedene Weise und zwar durch Koagulation in seine Bestandteile zerfällt. Der letzte Vorgang ist wohl als eine Dissociation dieser Verbindung anzusprechen.

2) Einiges über die regenerierte Cellulose. Das regenerierte Produkt gleicht der normalen Cellulose in Bezug auf ihre wesentlichen Eigenschaften, wie z. B. der Widerstandsfähigkeit gegen Hydrolyse und Oxydation und in einigen ihrer physikalischen Eigenschaften. Das regenerierte Produkt ist in einem fein verteilten Zustand.

Die Produkte differieren etwas untereinander, wie auch von der normalen Cellulose in ihrer Zusammensetzung, und seien zur Illustration des oben Gesagten folgende von *Cross*, *Bevan* und *Beadle* mitgeteilten Analysen, in etwas vervollständigter Weise, angeführt.

	Gefunden		Berechnet	
	Koagulationsprodukte		Cellulose	
	a	b	normal ($C_{12}H_{20}O_{10}$)	hydratisiert ($C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$)
Kohlenstoff	43 80	42,90	44,20	43,20 Proz.
Wasserstoff	6,46	nicht bestimmt	6,60	6,30 „

a) Ist ein Produkt, welches durch freiwillige Koagulation hergestellt und elementar-analytisch untersucht wurde.

b) Ein durch Koagulation bei 90—100° hergestelltes Produkt, in welchem nur der Kohlenstoffgehalt durch Verbrennen mit Chromsäure bestimmt wurde.

Aus diesen Daten ist wohl zu entnehmen, dass der Kohlenstoffgehalt sich etwas verringert hat.

Ferner wurde auch bemerkt, dass die Hygroskopizität dieser Cellulose gestiegen ist, denn der normale Prozentgehalt an hygroskopischen Wasser (Feuchtigkeit) betrug 10 %, während der der ursprünglichen Fasercellulose nur 7 % betrug.[1])

[1]) *Beadle* (Journ. of the Franklin Inst. 1897; Chem. Neus 75, 74 und 86. Ref. Chem. Centrbl. 1897, I, 574) beobachtete bei der Viskose bezw. dem Viskoid dieselbe eigentümliche Eigenschaft, die schon früher bei Cellulosefasern beobachtet worden war, dass nämlich die Menge des von der getrockneten Substanz an der Luft aufgenommenen hygroskopischen Wassers um so geringer ist, je mehr die Substanz zerkleinert ist. *Beadle* versucht dies dadurch zu erklären indem er darauf hinweist, dass sowohl die faserige als auch die amorphe Cellulose beim Trocknen eine gewisse Spannung erleidet, und dass diese Spannung um so grösser, je grösser die Stücke sind. Das hygroskopische Wasser vermindert nun diese Spannung

Es findet somit im Verlaufe der Behandlung eine Hydratation statt und die Fasercellulose $(C_{12}H_{20}O_{10})$ geht in eine amorphe hydratisierte Cellulose (vielleicht der Formel $2C_{12}H_{20}O_{10} + H_2O$ entsprechend) über.

Von einigem Interesse scheinen nun auch die von *Cross* und *Bevan* in ihrem bereits genannten Werke (franz. Ausgabe, S. 109) angeführten Daten, betreffend die trockene Destillation von Cellulose und aus Viskose regenerierter Cellulose, welche ich in nachstehender Tabelle wiedergebe.

Bestandteile	I Rohe Baumwolle			II Gebleichte Baumwolle		III Cellulose (aus Baumwolle) regeneriert aus Viskose	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)
	in Prozenten			in Prozenten		in Prozenten	
Kohlenstoff . . .	33,33	30,00	33,00	34,33	34,44	36,00	42,00
Flüssiges Destillat .	53,33	50,00	46,00	43,32	51,11	43,00	44,00
Kohlendioxyd . . .	6,66	9,53	11,00	5,22	7,77	10,00	7,40
Andere Gase (aus der Differ. berechnet)	6,68	10,47	10,00	17,13	6,68	11,00	6,60
	Zusammensetzung des flüssigen Destillates						
	I			II		III	
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(1)	(2)
	Prozente der Cellulose						
Essigsäure	—	2,44	1,31	1,75	2,11	1,50	2,00
Holzgeist	—	—	7,07	3,94	10,24	—	—
Teer	—	8,33	12,00	9,70	13,33	—	—
	Zusammensetzung des gasförmigen von Kohlensäure befreiten Destillates						
	I			II		III	
	(1)	(2)	(3)	(1)		(1)	(2)
	in Prozenten			in Prozenten		in Prozenten	
Kohlenoxyd . . .	76,90	85,74	76,20	54,14		52,46	80,00
Sauerstoff	3,66	2,80	2,34	8,50		4,73	4,00
Gasrest	19,41	11,46	20,46	37,36		13,11	16,00

in solchem Masse, dass kleinere Stücke weniger von demselben aufnehmen als grössere. Da Cellulosefasern diese Eigenschaft ebenso zukommt wie der amorphen Cellulose (Viskoid), so ist nach *Beadle* das hygroskopische Wasser als Hydratwasser aufzufassen. *Beadle* nimmt an, dass die ursprüngliche Cellulose, deren Hydroxylgruppen innere Anhydridbildung erlitten haben, unter dem Einflusse des

Die Eigenschaften der regenerierten Cellulose sind im allgemeinen wenig verschieden von der ursprünglichen Cellulose, die Reaktionsfähigkeit der ersteren (beziehungsweise ihrer Hydroxylgruppen) ist eine viel grössere. So z. B. wird regenerierte Cellulose durch Kochen mit Essigsänreanhydrid leicht acetyliert, während man für normale Cellulose eine Temperatur von 180° C. anwenden muss. Ferner besitzt die regenerierte Cellulose eine viel grössere Affinität für Farbstoffe und verbindet sich in viel höherem Verhältnisse mit löslichen Basen.

3) Haltbarkeit der Viskose. Aus dem bisher Erörterten geht hervor, dass Viskose nur an einem kühlen Orte aufbewahrt werden darf.

Nach den Erfahrungen von *Cross* und seinen Mitarbeitern lassen sich für die Haltbarkeit der Viskose ungefähr folgende Grenzen anführen[1]):

bei Temperaturen unter 10° ca. 14 Tage
bei Temperaturen zwischen 10—20° ca. 6—10 Tage

bei höheren Temperaturen dagegen findet sofort Zersetzung statt.

Vollkommen zersetzte Viskose verwandelt sich in eine elastische Masse von hydratisierter Cellulose; bevor jedoch dieser letzte Zustand erreicht wird, durchläuft die Viskose Stadien gallertartigen oder halbfesten Zustandes, in welchem durch Wasserzusatz Verflüssigung bezw. Lösung herbeigeführt werden kann.

Offenbar beginnt der Vorgang allmählicher Zersetzung schon unmittelbar nach der Fertigstellung des Produktes.

Die mittelst Natriumchlorids oder Alkohols gereinigte Viskose hat eine grosse Viskosität und koaguliert sehr leicht. Die Vis-

---

Alkalis bei der Mercerisation Wasser aufnimmt und Hydroxyle zurückbildet. Diese Hydroxyle bleiben sowohl bei der Bildung wie beim Zerfall des Xanthogenats intakt. Die bei der Zerlegung des Xanthogenats gewonnene Cellulose ist aber überaus leicht geneigt, unter Wasserabspaltung wieder innere Anhydride zu bilden. Für diese Ansicht führt *Beadle* an, dass Nitrocellulosen um so mehr Feuchtigkeit im lufttrockenen Zustande zurückhalten, je geringer die Anzahl der durch den Salpetersäurerest esterifizierten Hydroxylgruppen ist. — Vergl. das ausführliche Referat der im Journal of the Franklin Institute 1894 (August-Heft) veröffentlichten Arbeit von *C. Beadle* und *A. D. Little,* welches von *F. Haber* verfasst wurde, in Dinglers polyt. Jouru. 294 (1894), 210.

[1]) Ausführliche diesbezügliche Angaben unter Anführung numerischer Daten vgl. *Cross* et *Bevan* La Cellulose 1900, S. 50. In diesem Werke werden auf Seite 48—57 die Eigenschaften der Viskose ausführlich besprochen und sei auch auf diese interessanten Angaben hier verwiesen.

kosität der ursprünglichen Lösung ist verschieden, je nachdem die Einwirkung des Alkalis auf die Cellulose von längerer oder kürzerer Dauer war. Eine mehrere Wochen mit Alkali behandelte Cellulose gibt mit Schwefelkohlenstoff eine sehr wenig viskose Flüssigkeit. Mit der Viskosität wächst und fällt anscheinend das spezifische Gewicht. Die Tendenz zur Koagulation wächst mit zunehmender Temperatur und mit abnehmendem Quantum. Kleine Mengen koagulieren wesentlich rascher als grosse.

Die Luft begünstigt die Koagulation, indem ihre Kohlensäure die Bildung von Natriumkarbonat unter Zerfall des Xanthogenats veranlasst. Das abgeschiedene Koagulum zeigt die Eigentümlichkeit unter Wasser, je nachdem es mehr oder weniger als 10 Prozent Cellulose enthält, aufzuquellen oder einzuschrumpfen, bis es 90 Proz. Wasser und 10 Proz. Cellulose enthält.

Diese Masse wird durch Alkohol nicht entwässert; an der Luft trocknet sie unter Schrumpfung allmählich gänzlich aus und liefert dann einen harten, festen hornigen Körper vom spezifischen Gewicht 1,53.

Wie im nächsten Abschnitt erörtert werden wird (S. 85), hat man versucht, die Viskose auch für den Zeugdruck und andere Zwecke verwendbar zu machen, welcher Versuch grösstenteils an der leichten Zersetzbarkeit der Viskose noch vor ihrer Anwendung scheiterte.

Es wurden daher von verschiedener Seite Vorschläge zur Erhöhung der Haltbarkeit der Viskose gemacht.

Nach den Erfahrungen verschiedensr Chemiker und meinen eigenen zersetzt sich eine Viskose 1 : 1 in ca. 8—10 Tagen. *R. Haller*[1]) glaubt nun im Natriumamalgam ein Mittel gefunden zu haben, um die Haltbarkeit der Viskose um die dreifache Zeit zu erhöhen und entbehren daher die diesbezüglichen Mitteilungen *Hallers* nicht des Interesses; wenngleich eine technische Anwendung des Natriumamalgams in diesem Falle nicht zweckmässig erscheint.

Haller beschreibt folgenden Versuch:

„Zwei Bechergläser zu je $1^1/_2$ l Inhalt werden mit 1 l Viskoselösung 1 : 1 beschickt. In das eine dieser Gläser werden 50 g Natriumamalgam gegeben; der Inhalt dieses Becherglases wird von Zeit zu Zeit gut aufgerührt. Die andere Probe bleibt ruhig stehen. Das Natriumamalgam beginnt sofort Wasserstoff zu entwickeln, was ca. 1 Stunde dauert. Während dieser Zeit wird alle 10 Minuten gut durchgerührt.

---

[1]) *R. Haller,* Zeitschr. f. Farben- und Textil-Ind. 3 (1904), 81. (Vergl. auch S. 90)



Schon nach eintägigem Stehen zeigte sich ein Unterschied in den beiden Proben. Während die erste mit Natriumamalgam nicht behandelte Probe ihren charakteristischen Viskosegeruch beibehalten hatte, zeigte sich bei der zweiten ein deutlicher Geruch nach xanthogensaurem Natron. Nach achttägigem Stehen war die erste unbehandelte Probe zersetzt, während die andere noch ihre ursprünglichen Eigenschaften unverändert beibehalten hatte.

Erst nach 22 Tagen war auch die mit Natriumamalgam behandelte Viskoselösung zersetzt. Unangenehm ist bei dieser so haltbar gemachten Viskose der penetrante Geruch nach xanthogensaurem Natrium."

Man vermisst in den Mitteilungen *Hallers* einiges über das zur Anwendung gelangte Natriumamalgam, da man heute auf Grund der Untersuchungen von *W. Kerp*, *E. Maey* u. a. m. verschieden zusammengesetzte Natriumamalgame (z. B. NaHg, $NaHg_2$, $NaHg_5$ usw.) kennt, und im Handel Natriumamalgam mit $^1/_2$, 2, 4 und 8 Proz. Natrium vorrätig ist.

Der Preis dieser $^1/_2$—8 Proz. Natrium enthaltenden Amalgame ist ungefähr 10 M. pro Kilo und würde sich daher für 1 l Viskose 1 : 1 (da man nach *Hallers* Angaben 50 g hiefür benötigt) um 50 Pfg. der Viskosepreis erhöhen.

Untersuchungen über die Natur und Eigenschaften der Amalgame, insbesondere des Natriumamalgams sind von verschiedener Seite angestellt worden. Die von *Haller* empfohlene Anwendung des Natriumamalgames zu genanntem Zweck lässt es zweckmässig erscheinen, einige Eigenschaften des Natriumamalgams an dieser Stelle hervorzuheben.

W. Kerp führt in einer im Jahre 1898 veröffentlichten interessanten Mitteilung „Zur Kenntnis der Amalgame"[1]) einige Beobachtungen, die von ihm bei der Zersetzung von Natriumamalgam durch Wasser bezw. Ätznatron- oder Kochsalzlösungen gemacht worden sind, an. Nach denselben verläuft die Zersetzung von Natriumamalgam durch Wasser, entgegen den gewöhnlichen Angaben, nur sehr langsam, auch die festen Amalgame, die keine freien Metalle mehr enthalten, werden durchaus nicht schneller zersetzt. Entgegengesetzt dieser trägen Wirkung rufen dagegen die an Natrium und Kalium reichen Amalgame (welche mit wachsendem Gehalt an Natrium [oder Kalium] weich werden, wie dieses), stürmische Zersetzung des Wassers hervor.

---

[1]) *W. Kerp*, „Zur Kenntnis der Amalgane. I. Abhandlung". Zeitschr. anorg. Chemie 17 (1894), 284; Chem. Centralbl. 1898, II, 533. In dieser Abhandlung findet sich auch ein kurzer Überblick über die diesen Gegenstand betreffende Literatur.



Reine Ätznatronlauge, hergestellt aus reinem Natriumhydroxyd (aus Natrium oder Natriumamalgam), zersetzt Natriumamalgam durchaus langsam, die Gegenwart von nur geringen Mengen Blei, Eisen, Zink usw. ruft mehr oder minder energische Wasserstoffentwicklung hervor.

Aus diesen Angaben ist somit zu entnehmen, dass es sich bei der Verwendung des Natriumamalgams zur Erhöhung der Haltbarkeit der Viskose eigentlich nur um die Anwendung eines langsamen Wasserstoffstromes handelt. Es dürften daher Versuche unter direkter Anwendung eines Wasserstoffstromes, vielleicht noch eher eines indifferenten Stromes, zu einem ähnlichen Ziele führen, ohne hierbei die Lösung zu verunreinigen.[1]

Angaben, wie sich *Haller* eine praktische Gestaltung seines Vorschlages in der Zeugdruckerei usw. vorstellt, werden in der genannten Arbeit nicht gemacht. Bei Laboratoriumsversuchen dürfte manchmal dieser Vorschlag eher in Betracht kommen können.

Die Herstellung haltbarer alkalischer Viskoselösungen nach dem Verfahren der *Vereinigten Kunstseidenfabriken, A.-G.*, Frankfurt a. Main, wurde bereits unter III b S. 62 erörtert.

Nach Beobachtungen von *Ch. Stearn*[2]), zersetzt sich die Viskose auch in alkalischer Lösung, unter Bildung intermediärer Produkte von bestimmter Zusammensetzung.

Nimmt man mit *Stearn* für Cellulose die Formel $C_6H_{10}O_5$ und für die Viskose die Formel $C_6H_9O_5 . CS . SNa$ an, so entstehen aus der Viskose allmählich Produkte folgender Zusammensetzung 1. $C_{12}H_{19}O_{10}CSSNa$, 2. $C_{18}H_{29}O_{15}CSSNa$ und 3. $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$.[3])

Während das erste Zersetzungsprodukt, löslich in Wasser, Ätzalkalilösungen und schwache Säuren ist, indessen von Salzlösungen als gelatinöse Masse gefällt wird, ist das dritte Zersetzungsprodukt unlöslich in Wasser und in Säuren, dagegen löslich in Ätzalkalien bestimmter Konzentration. Die gewöhnliche Viskose geht in ca. 7 Tagen in diese Verbindung über.[4])

Auf die technische Verwendung des dritten Produktes kommen wir im nächsten Abschnitt (S. 106) zurück.

---

[1]) Ich möchte nicht unterlassen darauf hinzuweisen, dass unter Umständen Schwefelkohlenstoff und Natriumamalgam Umsetzungen hervorrufen. (*Gmelin*, Handb. d. Chemie 1, II, 229.)

[2]) *Ch. Stearn*, „Verfahren zur Darstellung von Fäden aus Cellulose". Amer. P. No. 716778 vom 23. Dezember 1902. Ref. *Lehnes* Färberzeitung 1903, 445.

[3]) Vergl. die zweite Mitteilung von *Cross* und *Bevan* Abschnitt II b 2 S. 32 und 33.

[4]) *B. M. Margosches* Celluloid-Industrie 4 (1904), 17, Fussnote 7.

Ob eine, eine gewisse Zeit lang aufbewahrte Viskose sich noch in brauchbarem Zustande befindet, erkennt man leicht durch Beobachtung des Flüssigkeitszustandes und ihrer Fähigkeit, sich mit kaltem Wasser vermengen zu lassen.

Wie ich gefunden habe, können auch Metallsalzreaktionen (siehe weiter unten) hierüber Aufschluss geben.

4) Verhalten der Viskose gegen Säuren. Salzsäure oder Schwefelsäure, fällen die wässerige Lösung des Alkalixanthogenats unter Schwefelwasserstoffentwicklung.

Schweflige Säure und ihre sauren Alkalisalze rufen, in geringen Mengen hinzugefügt, weder Fällung noch Gasentwicklung hervor. Das Verhalten derselben wurde auf S. 54 bereits einer Besprechung unterzogen.

Essigsäure und einige andere organische Säuren, wie z. B. Ameisensäure oder Milchsäure, üben auf technisch reine Viskose keine Wirkung aus Man kann also Viskose mit überschüssiger Essigsäure behandeln, ohne die in der wässerigen Lösung vorhandene Celluloseverbindung zu zersetzen. Auf Rohviskose üben die obengenannten organischen Säuren eine reinigende und entfärbende Wirkung aus; die alkalischen Verunreinigungen werden durch Essigsäure usw. zersetzt, indem sich das Alkali bildet und Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff usw. entweichen, Es erübrigt hier, näher darauf einzugehen, da ja dieses wichtige Verhalten sowohl in theoretischer wie auch in praktischer Hinsicht (vergl. S. 28 und S. 56) bereits eingehend besprochen wurde. Am angegebenen Orte wurde auch erwähnt, dass man lange Zeit das Verhalten der genannten organischen Säuren, z. B. der Essigsäure, nicht genau kannte und z. B. folgende unzutreffende Bemerkung hierüber machte: „Die rohe Viskoselösung, mit Essigsäure bis genau zur sauren Reaktion versetzt, zeigt beim Stohen eine Zunahme der Viskosität und alkalische Reaktion, entsprechend dem Zerfall des neutralen Cellulosexanthogenats in Ätznatron, Cellulose und Schwefelkohlenstoff. Solche mit Essigsäure behandelten Lösungen koagulieren binnen wenigen Stunden und zwar, im Gegensatz zu der Rohlösung, um so rascher, je konzentrierter sie sind."

5) Verhalten der Viskose gegen Metallsalze. Metallsalze wirken auf Viskose durch Wechselzersetzung ein. Die Cellulosexanthogenate der schweren Metalle sind unlöslich und scheiden sich daher als Niederschläge aus.

Das Verhalten der löslichen Salze der Alkalimetalle wurde unter spezieller Nennung des Natriumchlorids angeführt. Ähnlich

verhalten sich Ammoniumsalze, welche einen Ersatz des Natriums durch Ammonium bewirken und die Zersetzung der Viskose beschleunigen, wie bei der Herstellung der Viskoseseide noch näher erörtert werden wird. Magnesiumsalze geben ein im Wasser lösliches Xanthogenat.

Zinksalze (Zinkchlorid oder -sulfat) fällen hornige weisse Flocken von Zinkxanthogenat, welches in Alkali löslich ist. *Cross*, *Bevan* und *Beadle* führen in ihrer ersten Mitteilung an, dass Zinksalze glänzende gelbe Niederschläge — ähnlich denen des Quecksilbersalzes (siehe auch weiter unten) — geben, dies dürfte jedoch nur auf die ihnen im Jahre 1893 zur Verfügung gestandene, nicht vollkommen reine Viskose zurückzuführen sein. Diese Forscher führten neben dem Zink- und Quecksilbersalze auch das Bleisalz (orangegelb) an.

Über das Verhalten löslicher Salze einiger Schwermetalle und zwar des Eisens, Bleis, Quecksilbers, Wismuts, Kupfers und Nickels zu fast neutraler Viskose hat *Seidel* mitgeteilt. Nach seinen Beobachtungen geben die Lösungen der Salze der genannten Schwermetalle eine Reihe buntgefärbter Niederschläge.

Eisensalze einen braunroten Niederschlag,
Bleisalze „ karminroten „
Quecksilbersalze einen gelben „
Wismutsalze „ rotbraunen „
Kupfersalze „ schokoladebraunen Niederschlag,
Nickelsalze „ kirschroten Niederschlag.

Diese bunte Farbenskala soll nach *Seidel* auf Beimengungen von geschwefelten Karbonaten zurückzuführen sein, da die Viskose um so hellere und weniger intensiv gefärbte Niederschläge gibt, je sorgfältiger ihre Reinigung durchgeführt wurde.

Diese Salze zersetzen sich noch leichter als die Viskose selbst und entsprechen ohne Zweifel ebenfalls der Formel

$$CS <^{SM}_{OX.}$$

R. Haller hat (loc. cit.) das Verhalten von Lösungen von Zinnsalzen (Zinnchlorür) beschrieben; das hierbei zu erhaltende Zinnxanthogenat ist dunkelrotbraun gefärbt.

Die Ergebnisse meiner Versuche mit einigen der obengenannten Salzlösungen unter Anwendung technisch reiner Viskose (auch nach dem Essigsäureverfahren) lassen den Schluss zu, dass die erhaltenen farbigen Niederschläge für die Schwermetallsalze der Alkalicellulose-Xanthogensäure charakteristisch sind, und lässt sich insbesondere durch das Nickelsalz bei der Darstellung der

Viskose die Überführung der Alkalicellulose in das Xanthogenat gradatim verfolgen.

Ich werde näheres hierüber, wie auch über die Ergebnisse meiner Versuche, betreffend das Verhalten von Viskose gegen Silber- und Kobaltsalze, und insbesondere gegen lösliche Salze der seltenen Erden, zu einem späteren Zeitpunkt veröffentlichen.

6) Drehungsvermögen der Viskose. Gelegentlich der Untersuchung der optischen Aktivität der Cellulose und ihrer Nitroderivate hat *L. Vignon*[1]) auch diejenige der Viskose — von diesem mit „Thiocellulose" bezeichnet — zu bestimmen versucht.

Einprozentige Lösungen, dargestellt nach den ursprünglichen Angaben von *Cross*, *Bevan* und *Beadle*[2]), schienen schwach rechtsdrehend zu sein, doch liessen sich sichere Bestimmungen nicht ausführen, da es nicht gelang, konzentriertere Lösungen klar zu erhalten.[3])

---

1) *L Vignon*, „Über die optische Aktivität der Cellulose und ihrer Nitroderivate". Bull. soc. chim., Paris [3] 81 (1904), 105—8. Ref. Chem. Centralbl. 1904, I 651.

2) Bull. soc. chim., Paris [3] 9 (1893), 275. Ref. Chem. Centralbl. 1893, II 32.

3) *Lindet* hat im Jahre 1900 gelegentlich des Vortrages von *E. Thomas* (loc. cit.) auf die Schwierigkeit der Durchführung solcher Bestimmungen hingewiesen.

IV. Verarbeitung und Anwendung der Viskose.

Wie aus dem bisher Erörterten hervorgeht, ist man im stande, die ursprünglich für die Viskoseherstellung verwendete Cellulose wieder abzuscheiden, und zwar nicht in Faserform, sondern als plastische Masse. Man kann also durch Überführung von Cellulose in Viskose, erstere in eine wasserlösliche Form überführen und durch Koagulieren aus der Viskose plastische Massen erhalten; daraus ergeben sich schon die mannigfachen Verwendungen, deren die Viskose fähig ist.

Ursprünglich beabsichtigte ich zunächst die Verarbeitung der Viskose (Herstellung des Viskoids, der künstlichen Seide usw.) zu besprechen und nachträglich in einem besonderen Abschnitte die Anwendungsarten der Viskose eingehend zu erörtern. Die Ausführung dieser Absicht erwies sich jedoch unpraktisch, da mannigfache Wiederholungen bezw. Hinweise auf bereits Mitgeteiltes unumgänglich gewesen wären. Aus Gründen der Zweckmässigkeit werde ich somit Verarbeitung und Anwendung der Viskose in einem Abschnitte besprechen.

Bevor ich zur Verarbeitung bezw. Anwendung der Viskose übergehe, möchte ich noch auf eine besondere Eigenschaft der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose hinweisen. Die Anwendungsweise der Viskose u. a. auch als Kollodium- bezw. Celluloid-Ersatz drängt die Frage bezüglich der Feuersgefahr der Viskose und der aus ihr regenerierten Cellulose auf, und ich halte es für angezeigt, zur Beantwortung dieser Frage die von *v. Schwartz* in seinem „Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuer- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen“[1]) diesbezüglich gemachte Bemerkung zu zitieren. Dieselbe lautet:

„Aus der Cellulose, welche an sich feuerungefährlich ist, werden viele Präparate hergestellt. Mit Kali- und Schwefelkohlen-

[1]) Konstanz, *E Ackermann,* 1902 S. 187.

stoffdampf (also gefährliches Verfahren!) bildet sie das Cellulosexanthogenat, welches als Ersatzmittel für Leim, Kollodium, Celluloid und zum Wasserdichtmachen der Gewebe dient; das Mittel ist nicht gefährlich, aus ihm kann noch durch Erhitzen auf 80—100° eine hornartige Masse hergestellt werden, die ganz gefahrlos und geeignet ist, das leicht entflammbare Celluloid zu ersetzen. . . ."

Die Besprechung der Verarbeitung und Anwendung der Viskose bildet seit ihrer Entdeckung den Gegenstand vieler Vorträge, Aufsätze, Berichte usw. So haben *F. B. Ahrens*, *L. E. Andès*, *Asbrand*, *Bardy*, *Beadle*, *Bevan*, *A. Binz*, *G. Bornemann*, *A. Buntrock*, *Cross*, *S. Ferenczi*, *W. M. Gardner*, *Gillet*, *Gottstein*, *F. Haber*, *A. Haller*, *E. Kirchner*, *M. Kitschelt*, *Lefèvre*, *D. Little*, *Loewenthal*, *M. Manoukian*, *W. Massot*, *J. M Matthews*, *M. Müller*, *Olivier*, *Prudhomme*, *H. Seidel*, *Strehlenert*, *H. Silbermann*, *K Süvern*, *E. Thiele*, *E. Thomas*, *L. Vossen*, *C. O. Weber*, *O. N. Witt*, der Verfasser und viele andere hierüber berichtet, und werden diesbezügliche ausführliche Literaturangaben im „Anhange" dieser Monographie gegeben.

Wollte man die von den verschiedenen Autoren gemachten Angaben vollinhaltlich berücksichtigen, unter gleichzeitiger Anführung der in diesen Abschnitt gehörenden Patente und experimentellen Arbeiten, so würde dies den Rahmen dieser Monographie weitaus überschreiten. Die hier wie insbesondere im „Anhange" verzeichneten mannigfachen Literaturangaben gestatten jedoch dem sich hierfür besonders Interessierenden eine Vervollständigung des weiter unten Mitgeteilten.

Wir wollen zunächst die Herstellung und Anwendung des Viskoids und anderer Viskoseprodukte kurz beschreiben, dann die Verwertung der Viskose für textilindustrielle Zwecke einer ausführlichen Besprechung unterziehen und schliesslich auf sonstige Anwendungen der Viskose hinweisen.[1])

a) Herstellung und Anwendung des Viskoids und anderer Viskoseprodukte.

Durch Trocknen der Viskose auf Glasplatten erhält man das Viskoid; dasselbe dient insbesondere zur Herstellung dünner durchsichtiger Häutchen.

---

[1]) Bei der Verarbeitung der Viskose ist es für die verschiedenen Verwendungen notwendig, denjenigen Zustand festzustellen, der hierfür am günstigsten ist, und an gewissen Alters- und Zersetzungsgrenzen, innerhalb deren das Material zur Verwendung noch geeignet ist, festzuhalten.

Man trocknet Viskose auf Glas- oder Eisenplatten bei 80 bis 90° C., zieht die Häutchen ab und wäscht sie mit warmem Wasser. Auf diese Weise erhält man dünne Schichten von bemerkenswerter Festigkeit und Elastizität, die undurchdringlich gegen Feuchtigkeit sind und sich leicht färben lassen. Nach Bedarf werden die erhaltenen Häutchen auch gebleicht.

Die Herstellung von Cellulosehäutchen gelingt leicht, wenn man, nach *Beadle*, etwas gut zerkleinerte Cellulose mit starkem Alkali kocht, bis ein gleichmässiger Brei gebildet ist, darauf abkühlt, mit Schwefelkohlenstoff durchschüttelt, mit Alkohol fällt, den Niederschlag in wenig Wasser löst, mit Essigsäure neutralisiert und die Lösung auf einer Glasplatte erhitzt. Sie erstarrt dann zu einer dünnen durchsichtigen Haut, welche leicht abgelöst werden kann.

Der abgeschiedenen bezw. regenerierten Cellulose kann jede beliebige Form gegeben werden, so dass man mit Hilfe dieser Erfindung Cellulose in massiven Blöcken oder durchsichtigen Tafeln — beide, wie bereits des öfteren bemerkt wurde, als „Viskoid" bezeichnet — herstellen, dieselbe zu äusserst feinen Fäden spinnen oder aus derselben ein amorphes Pulver erzeugen kann usw.

Aus der von der Filterpresse ablaufenden Lösung stellt *Beadle* kontinuierliche Filmsbänder dar, indem er die Lösung, nachdem sie eine Zeitlang gestanden und an Zähigkeit zugenommen hat, nach eingetretener spontaner Koagulation, mittelst einer Walze, von welcher sie ein Abstreichmesser in der gewünschten Dicke abstreicht, durch eine Kochsalzlösung führt, wobei sie zu einer Haut erstarrt, die durch Wasch-, Bleich-, Färbe- und Trockenapparate weitergeleitet und schliesslich auf Haspeln aufgewickelt wird. Vor dem Trocknen, das durch Überführen über Dampfzylinder erfolgt, können Muster usw. eingepresst werden. Die feuchten Films färben sich mit zahlreichen sonst adjektiven Farbstoffen substantiv an und besitzen ein Absorptionsvermögen für eine Reihe anderer Substanzen, das nutzbringend verwendet werden kann. Dicke Films werden aus der mit schwefliger Säure entfärbten Lösung gewonnen. Man läst diese koagulieren und unterwirft die aus der ausgeschiedenen Gallerte geschnittenen Stücke von passenden Dimensionen der Einwirkung heisser Kalander, wodurch Wasser und Verunreinigungen entfernt, Textur und Festigkeit des Materials verbessert werden. Sehr eigentümlich und wertvoll ist die Eigenschaft des festen Koagulums, dass disgregierte Teile davon unter Druck sich zu einer homogenen Masse vereinigen. Es können so mehrere dünne Schichten zu einer dicken vereinigt oder aus gepulverter Masse beliebige Formstücke herge-

stellt werden. Schliesslich können sogar aus dem Cellulose-Koagulum unmittelbar Büchsen usw. gefertigt werden, indem Formen und Trocknen in einer Operation erfolgt.

Auf die zahllosen Verwendungen, zu welchen die fast glasklaren Films aus Cellulose, deren Darstellung entweder kontinuierlich nach *Beadle* oder in einzelnen Stücken zwischen zwei ebenen Glasplatten erfolgen kann und die in allen Dicken, Farben und Mustern hergestellt werden können, sich eignen, sei hier nur hingedeutet, und gleichzeitig bemerkt, dass von verschiedenster Seite, insbesondere von *F. Haber* und *A. Haller*, hierauf aufmerksam gemacht wurde.

Zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände aus Viskose wird nach einem Verfahren von *E. Thomas* und *J. Bonavita* [1]) das passend geformte Stück, z. B. Band oder Scheibe, aus Viskose in gelatinösem Zustande nach der Behandlung mit Kochsalzlösung in eine verdünnte Lösung von Zinkchlorid, Zinnchlorür oder Bleiacetat getaucht, wodurch eine Teilung der Haut mit Ausnahme der Ränder erfolgt, hierauf wird die Haut durch Einpressen von Flüssigkeit (Wasser usw.) oder Luft in die Teilung ausgedehnt. (Vergl, Anhang S. XVII.)

Eine besondere Vorrichtung zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände rührt ebenfalls von den obengenannten Erfindern her und ist dieselbe im Anhange (S. XVIII) wiedergegeben. [2])

H. Seidel [3]) ist es gelungen, Viskoid in Form durchsichtiger widerstandsfähiger Platten auf folgendem Wege zu erhalten:

Unter Anwendung von Kattun statt Holzcellulose usw. als Rohmaterial wird zunächst in üblicher Weise Alkalicellulose hergestellt; diese letztere wird jedoch nicht mit flüssigem Schwefelkohlenstoff versetzt, sondern durch ungefähr 12 Stunden in eine

---

[1]) *E. G. P. Thomas* und *J. Bonavita* in Paris, „Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände". D. R.-P. No. 118554 vom 17. August 1900. Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 28. Januar 1901.

[2]) *E. G. P. Thomas* und *J. Bonavita* in Paris, „Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände." D. R.-P. No. 125416 vom 7. August 1900. Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 30. September 1901.

[3]) *H. Seidel*, „Über Viskose". Mitteilungen des technologischen Gewerbe-Museums. Wien. Neue Folge 9 (1900) 35 und *Erste österreichische Sodafabrik* in Hruschau, „Verfahren zur Überführung von Pflanzenfaserstoffen, insbesondere Baumwollgeweben, in ein pergamentartiges Produkt". D. R.-P. No. 115856 vom 22. Oktober 1899. Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 8. Oktober 1900, vergl. Anhang S. XXIV; Oestr. P. No. 968 vom 15. November 1899 (celluloidartiges Produkt). (Von *H. Seidel* auf die genannte Firma übertragen.)

mit Schwefelkohlenstoffdämpfen beladene Atmosphäre gehängt. Der so behandelte Kattun wird nun gespült und zum Trocknen auf eine Glasplatte gespannt. Nach zweitägigem Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur wird die Masse steif; durch weiteres Trocknen in einem Dampftrockenschrank übergeht dieselbe in eine spröde, harte, dunkelbraune Platte. Durch Behandlung dieser letzteren mit verdünnter Salzsäure oder noch vorteilhafter mit fünfprozentiger Essigsäure, geht die vollkommene Zerlegung der der Viskose zu Grunde liegenden Verbindung vor sich, und man erhält auf diese Weise biegsame, vollkommen durchsichtige Viskoidplatten, die zwar die Struktur des Kattuns noch erkennen lassen, deren Fasern aber vollkommen verklebt sind.

Die Platten haben ein gelblich-braunes Aussehen, ähnlich vegetabilischem Pergament, nur mit dem Unterschiede, eine glasähnliche Durchsichtigkeit zu besitzen. Sie lassen sich mit Chlorkalk bleichen; ferner können sie, ohne ihre Transparenz einzubüssen, gefärbt werden. Ihre Zugfestigkeit ist eine hohe, etwas geringer ist dagegen ihre Reissfestigkeit. Bei 100° werden sie weich, so dass man ihnen jede beliebige Form geben, in dieselben Muster einpressen kann usw.

Zur Herstellung strukturloser Cellulosewürfel wird nach *Cross*[1]) gefärbte oder ungefärbte Viskose in Formen gegossen, einige Zeit bei einer Temperatur von 50—60° gehalten und entstehende harte Masse zwecks Entfernung der anhaftenden Salze mit Wasser gewaschen und dann wieder getrocknet.

Die durch Koagulation von Viskose, eventuell mit verschiedenen Pigmenten gemischt, entstehenden festen Massen können als Holz-, Horn-, Elfenbein-, Ebonit-, Celluloidersatz etc. dienen, da die Formbarkeit der Viskose die Herstellung sämtlicher Gegenstände, welche in Holz, Horn, Elfenbein, Ebonit, Celluloid usw. darstellbar sind, ebenfalls ermöglicht. Unter gewissen Bedingungen gelingt es auch, Material für Drechslerarbeiten in verschiedenen Farben herzustellen.

Auf ein neues Verfahren (1905) der Verwendung von Cellulosexanthogenat zur Herstellung von Holz-, Horn- usw. -ersatz der *Société française de la Viscose* [2]) in Paris kann hier nur verwiesen werden.

[1]) *C. F. Cross*, Russ. Priv. No. 2606 vom 13. Januar 1898. Chem. Ztg. 24 (1900) 546 und Öster. Priv. vom 9. Februar 1895 („Fabrikation von Platten aus Cellulose".)

[2]) *Société francaise de la Viscose*, Paris, „Verwendung von Cellulosexanthogenat zur Herstellung von Holz-, Horn- usw. Ersatz". Franz. P. No. 351083 erteilt Mai 1905.

Viskose selbst gibt bei der weiter oben besprochenen Viskoidherstellung eine dunkle Masse, die wie Horn aussieht; fügt man zur Viskose Zinkoxyd zu, so erhält man eine weisse, durchscheinende Masse, mit Eisenoxyd braune oder rote, mit Kohle tiefschwarze, ebenholzartige Massen, die aber weit widerstandsfähiger sind als diese. Mit Holz- oder Koksstaub erhält man Körper, die leichter sind als Wasser.

Derartige Massen sollen zur Herstellung einer Menge von Artikeln wie Schirmstöcke, Röhren, Billardbälle, Serviettenringe, Schraubenmuttern, chirurgische Instrumente, elektrische Apparate, Knöpfe usw. usw. dienen können.

Die Herstellung poröser Gegenstände aus der regenerierten Cellulose gelingt leicht, und wurden ausser zahlreichen Galanteriewaren, die so hergestellt werden, auch die Erzeugung künstlicher Schwämme in Angriff genommen.[1])

Ein überaus grosses Verwendungsfeld ist für die regenerierte Cellulose in Gemischen mit andern Körpern, Faserstoffen, Sägemehl usw. gegeben. Es lassen sich Gemenge von der Weichheit und Biegsamkeit des Linoleums oder des Öltuches, ebenso wie solche von der Festigkeit des Backsteins herstellen. Auch Isoliermaterialien, Täfelungen, Paneele, Schmirgelräder und zahlreiche andere Spezialartikel könnten aus solchen Cellulosegemischen hergestellt werden.

Wenn man zur Entfärbung der durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Alkalicellulose erhaltenen gelben Viskose schweflige Säure verwendet, so leidet hierunter die Haltbarkeit der Viskose.

Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird als Entfärbungsmittel ein Gemisch von neutralem schwefligsauren Natrium und Zinkoxyd von *Thomas, Bonavita* und *Olivier*[2]) empfohlen. (Vergl. Anhang S. XIV.)

Hierdurch wird die Missfärbung und der üble Geruch beseitigt und die Haltbarkeit des Produktes erhöht.

Das zugesetzte neutrale schwefligsaure Natrium bildet hierbei

---

[1]) Über die Herstellung von Films wird noch bei der Besprechung der Viskoseseide die Rede sein.

[2]) *Edouard Thomas, Jean Bonavita* und *M. Olivier.* Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als Viskose bekannten Cellulosepräparates. D. R. P. No. 117461 vom 18. August 1899. Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 17. Dezember 1900. Das Verfahren ist noch geschützt durch: Öster. P. No. 4918, angemeldet 21. September 1899, Beginn der Patentdauer 15. April 1901; Brit. P. No. 9577/1899. Veröffentlicht 7. März 1900; Amer. P. No. 646044, erteilt 27. März 1900, u. s. m.

Thiosulfate (unterschwefligsaure Salze) und das Zinkoxyd verhindert die Schwefelausscheidung der xanthogensauren Salze; die Lösung der Cellulose wird durch diesen Zusatz unterstützt.

Diese zwei Stoffe bewirken, dass ein farb- und geruchloses Produkt entsteht. Das Zinkoxyd besitzt auch die Eigenschaft, die Haltbarkeit der Lösung zu erhöhen, indem die Verbindung der Cellulose mit dem xanthogensauren Zink eine verhältnismässig beständige ist.

Da das schwefligsaure Natrium die Alkalisulfite in Thiosulfate überführt, so wird der Geruch, sowie die gelbe Farbe diesen Sulfiten in merklicher Weise entzogen.

Das Zinkoxyd, welches mit dem schwefligsauren Natrium einwirkt, verstärkt noch die Wirkung der durch das Sulfit hervorgerufenen Entfärbung, indem dasselbe verhindert, dass irgend eine Farbbildung, sowohl während der Reaktion des Schwefelkohlenstoffes als auch später stattfindet. Man erhält also eine weisse Auflösung.

Das Natriumsulfit besitzt keinen der Nachteile, welche die Verwendung der wässerigen Lösung von schwefliger Säure begleiten, bietet dagegen die Vorteile, dass es geruchlos ist, keinen Schwefelwasserstoff entwickelt und in festem Zustande als feines Pulver zugesetzt werden kann, so dass es möglich ist, wenn erwünscht, dickere Lösungen zu erhalten, wobei die Haltbarkeit der Lösung nicht beeinträchtigt wird.

Ausserdem ergab sich, dass der Zusatz von Zinkoxyd besonders jenen Malerfarben eine gewisse Härte erteilt, welche mit irgend einem Weiss, wie schwefelsaures Barium, Kaolin, Meudonscher Kreide usw., vorbereitet werden.

Zwecks praktischer Durchführung dieses Verfahrens wird die Alkalicellulose wie gewöhnlich zunächst mittelst einer geeigneten Zerkleinerungsvorrichtung gemahlen. Dann wird Natriumsulfit und Zinkoxyd, beide in pulverisiertem Zustande, zugesetzt. Das Gewicht des Natriumsulfits beträgt 25—30 Proz. und das des Zinkoxyds 30 Proz. des Gewichts des in der Alkalicellulose enthaltenen Cellulose. Es wird nun weiter gemahlen, bis das Gemisch innig und gleichmässig geworden ist.

Nach der Einbringung der Zusätze wird das Gemisch mit Schwefelkohlenstoff wie gewöhnlich behandelt. Das Produkt wird alsdann in Wasser gelöst und zwar in solcher Menge, dass eine Lösung, die 10 Proz. Cellulose enthält, resultiert.

Bei der Herstellung des Produktes wird vorgezogen, das Natriumsulfit und das Zinkoxyd der Alkalicellulose zuzusetzen. Selbst-

redend können beide erstgenannte Substanzen auch der mit Schwefelkohlenstoff behandelten Alkalicellulose selbst zugesetzt werden. Unter Umständen kann auch Natriumsulfit oder Zinkoxyd allein verwendet werden.

Das Produkt kann angewendet werden, wo eine farb- und geruchlose Lösung von Cellulose erforderlich ist. Insbesondere kann dasselbe mit verschiedenen weissen und farbigen, zumeist hellen Pigmenten, Bariumsulfat, Chinaclay etc. gemischt, um Farben für Zimmeranstriche, Dachpappen, für Druckereizwecke oder zum Grundieren vorzubereiten, verwendet werden.

Das Material ist besonders geeignet, gewisse Pigmente ganz gründlich zu fixieren und liefert eine Anstrichfarbe, auch ohne Öl- und Leimzusatz. Der Anstrich ist bald so fest fixiert, dass derselbe auch einer energischen Behandlung mit Seife widersteht.

Ein einmaliger Anstrich reicht vollständig und zeichnet sich insbesondere durch vollkommene Geruchlosigkeit aus.

Diese Viskosefarbe führt den Namen „Fibrol“ und soll in Frankreich in grösserem Masse hergestellt bezw. verwendet werden. *A. Haller* bezeichnet dieselbe in seinem Werke (l. c. S. 427) als „peinture incombustible“.

Wird dem ursprünglichen Produkt eine grössere Alkalimenge hinzugefügt und dann dasselbe mit einem vegetabilischen oder mineralischen Öl versetzt, so kann es zur Entfernung alter Ölanstriche verwendet werden.

Durch Anwendung dieses Mittels, welches je nach seiner Zusammensetzung als „Décapant“, „Clysol“ usw. bezeichnet wird, ist es möglich, alte Farbenanstriche, welche bereits lange Jahre auf Holz, Eisen oder Mauerwerk aufgestrichen sind, in kürzester Frist vollständig zu entfernen, so dass die ursprünglich bemalte Fläche in ihrem rohen Zustande erscheint. Die Ölfarbe wird von ihrem Untergrund abgelöst und mit der aus Viskose entstandenen Cellulose in Form einer Haut abgezogen. Auch dieses Produkt soll in Frankreich in grösserem Umfange angewandt werden.

Wie bereits an anderer Stelle mitgeteilt wurde, bezeichnet man das beim Trocknen von Viskose sich abscheidende deshydratisierte Produkt als „Viskoid“. Nichtsdestoweniger finden wir mit „Viskoid“ auch andere Produkte bezeichnet. So z. B. wird das nach dem obengenannten Verfahren hergestellte, mit Zinkoxyd usw. gemischte Produkt ebenfalls Viskoid benannt, und man muss wohl das eigentliche Viskoid „im engsten Sinne des Wortes“ von der verallgemeinerten Viskoidbezeichnung zu unterscheiden wissen.

In der Literatur finden wir in dieser rein terminologischen Richtung mannigfache Verwechselungen.

Im Laufe der Zeit wurden noch andere Zusätze zur Viskose zwecks Erzielung industriell verwertbarer Produkte empfohlen. So empfiehlt insbesondere *Ch. N. Waite* die Behandlung von Viskose (bezw. Alkalicellulose) mit Terpentinölen [1]) oder mit Natriumsilikat. [2])

b) Verwertung der Viskose für textilindustrielle Zwecke.

Die Anwendung der Viskose im **Zeugdruck** hatte eigentlich nur eine ephemere Bedeutung. Ende der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts hatten sich verschiedene grosse Etablissements wie *Schlieper* und *Baum* (Elferfeld), *Leitenberger* (Josefsthal-Cosmanos), *Schaeffer* (Pfaffstatt), *Besselièvre fils* (Maromme) und andere mit der Einführung der Viskose in der Druckindustrie beschäftigt und die wenigen hiermit erzielten Erfolge wurden von *M. Kitschelt*, *F. B. Ahrens* u. a. m. ausführlich besprochen.

Die Viskose hat sich aber, wie ich insbesondere laut gefälliger schriftlicher Privatmitteilung vom 16. März 1904 des Herrn Dr. *Schlieper*, Elberfeld, mitteilen kann, in der Druckindustrie bisher nicht bewährt und ist nach grösseren Versuchen (die vor ungefähr sechs Jahren vorgenommen wurden) von der Firma *Schlieper & Baum* und auch von anderen Lizenznehmern [3]) wieder aufgegeben worden.

Es würde dem Ziele dieser Monographie nicht entsprechen, wenn ich nur mit diesen wenigen Worten dieser speziellen Verwendungsart der Viskose gedenken würde. Ich will vielmehr auch hier ein soweit als möglich erschöpfendes Bild über die bisherige Tätigkeit auf diesem Spezialgebiete entwerfen, da ja nach bisher in der Technik gemachten Erfahrungen es nicht aus-

---

[1]) *Ch. N. Waite*-Cranford, N.-J., „Verfahren zur Herstellung von Viskose". Amer. P. No 689336, angemeldet 24. April 1901, erteilt 17. Dezember 1901 (übertragen an *Cellulose Products Company* Wilmington. Del.).

[2]) *Ch. N. Waite*-Cranford, N.-J., „Behandlung von Viskose". Amer. P. No. 689337, angemeldet 26. April 1901, erteilt 17. Dezember 1901 (übertragen an *Cellulose Products Company*, Wilmington. Del.).

[3]) Die genannten Firmen übten dieses Verfahren mit den von *Cross* und *Bevan* erteilten Lizenzen aus.

geschlossen erscheint, durch weitere Ausbildung und Vervollkommnung der seiner Zeit ausgearbeiteten Verfahren zu günstigeren und technisch in grösserem Massstabe verwendbaren Resultaten zu gelangen und hierfür ist die Kenntnis der bisher erzielten Ergebnisse unumgänglich notwendig.

Dass man die Hoffnungen auf eine Verwendung der Viskose in der Druckerei noch nicht aufgegeben hat, beweisen auch die von *R. Haller* (Traun) jüngst mitgeteilten Laboratoriumsversuche, deren Fortsetzung noch im Gange begriffen ist. Auch dieser Chemiker teilt mit vielen anderen die Anschauung, dass die Viskose unzweifelhaft Eigenschaften besitzt, die für den Zeugdruck sehr wertvoll sind. Die Berechtigung dieser Angabe geht wohl auch aus folgender von *E. Noelting*[1]) gelegentlich einer Rezension des „Praktischen Handbuches der Zeugdruckerei, Bd. I“ von *E. Lauber*[2]) gemachten Bemerkung hervor:

„. . . Der Opaldruck mit wolframsaurem Baryum hat noch nicht die Ausdehnung erlangt, die er vielleicht verdienen würde, und auch der Viskosedruck hat die auf ihn gegründeten Hoffnungen noch nicht erfüllt. Letzterem hätte aber doch etwas mehr als fünf Zeilen gewidmet werden sollen.“

Der Werdegang der Anwendung der Viskose in der Zeugdruckerei, seit ihrer Entdeckung, wird am besten durch die von *C. Kurz*[3]) anlässlich der Besprechung der Anwendung der Oxycellulose im Zeugdruck (1902) gemachten Angaben wiedergegeben.

„Als *Cross* und *Bevan* ihre Untersuchungen über die Cellulose veröffentlichten, wurde die Aufmerksamkeit der Chemiker lebhaft auf diese Arbeiten gelenkt, die neben ihrem theoretischen Interesse, das sie unzweifelhaft in hohem Masse boten, auch vorteilhafte, praktische Verwendung in der Textilindustrie versprachen.

Mit Viskose erhielt man auf Baumwollstoff, namentlich auf Satin, hübsche Damasteffekte. Man variierte diese Effekte, indem man die Viskosedruckfarbe entsprechend den zu erhaltenden Artikeln auf weisse Stoffe, auf einheitlich gefärbte Waren in hellen Farben, auf hellgrundig gedruckte Seide, wie Schwarz oder Rongeant, auf hellem Indigo-Untergrund oder auf mit substantiven Farbstoffen gefärbtem Fond anwandte.

---

[1]) Chem. Ztg. 26 (1902) 298.

[2]) Es werden da die Lieferungen 1—7 rezensiert. (Leipzig, G. Fock 1901/2)

[3]) *C. Kurz*, „Die Oxycellulose im Zeugdruck“. Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1 (1902) 46.

Einen der hübschesten Artikel dieser Art erhält man, wenn ein etwas schweres Dessin auf einen schon mit einem rosafarbenen blauen, violetten oder modefarbigen Überdruck versehenen Stoff aufgedruckt wird.

Ebenso konnte man zweifarbig drucken, z. B. Schwarz und Viskose. Das erstere bildete die Konturen, die letztere den Grund. Um erhabene Druckeffekte zu erzielen, müsste man der Farbe eine plastische Masse wie Zinkweis zusetzen.

Die Fabrikation derartiger Artikel hat indessen eine besonders grosse Ausdehnung nicht erlangt, denn wenn auch die Druckfarbe leicht anzuwenden war, so bildet doch die Herstellung der Viskose selbst einige Schwierigkeiten." [1])

Gewebe können mit einer oberflächlichen Schicht von Cellulose überzogen werden, die sehr biegsam und ebenso elastisch ist

---

[1]) Der Damast- bezw. Opaldruck und deren Effekte stehen in nahem Zusammenhange mit denen mittelst Viskose erzielten, und es scheint mir zweckdienlich zur Orientierung, einiges aus dem von *E. C. Kayser* veröffentlichten Abhandlung betitelt „Einige Beobachtungen und Vorschläge für den Zeugdruck" II. Teil (Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1 (1902) 575 hier wiederzugeben.
E. C. Kayser sagt dort u. a. S. 577 folgendes:

„In Heft 3, Jahrg. 12 der „Färber-Zeitung" veröffentlichte *Heide* im Interesse des Farbwerks Mühlheim eine Musterkarte über „Farbige Damastdrucke auf mit substantiven Baumwollfarbstoffen gefärbtem mercerisierten Satin."

Zum grossen Teil musste diese Karte ihren Zweck deshalb verfehlen, da sie erst dann erschien, als dieser Spezialartikel, nach mehrjährigem äusserst flotten Absatz, schon im Aussterben begriffen war. Selbst das Aufblühen der Mercerisation, die es gestattete, viel frappantere Effekte zu erzeugen, als dies auf nicht glänzendem Stoffe möglich war, konnte diese Stockung nicht hindern. Man muss durchaus nicht annehmen, die Mercerisation habe den Damast- oder Opaldruck indirekt geschaffen; im Gegenteil wurden schon vor deren Entwicklung grosse Mengen von schwereren Stoffen wie Jeans, Twills und Sateens so ausgerüstet. Noch nachträglich versuchte ein Manchester Haus, den Damastdruck auf mercerisierte Ware durch Patentnahme zu monopolisieren, wodurch sich die Konkurrenz indessen keineswegs stören liess. Was nun den Stil der fraglichen Muster angeht, so will ich bemerken, dass die besten Effekte nicht wie dort erhalten werden, indem man kleine matte Objekte auf glänzende Böden druckt;

wie der Stoff selbst. Durch Gauffrieren, Pressen usw. lassen sich Leder-Imitationen erzielen, welche spezielle Anwendungsart der Viskose wir später erörtern werden.

Anstatt die Masse gleichmässig zu verteilen (vergl. weiter unten Appretur etc.), kann man durch Druck dieselbe in verschiedenen Mustern auf Weiss oder auf Farbe fixieren und erhält so Damasteffekte usw.

Gefärbte und weisse Pigmente werden durch Cellulosexanthogenat beim Dämpfen sehr echt fixiert; besonders ruft nach *Hartmann*, *Lefèvre* u. a. Kaolin oder Zinkoxyd sehr scharfe und beständige Damasteffekte hervor.

Die Firma *Grafton & Comp.* (Acrington) brachte diesen Artikel zuerst in den Handel. Man druckt unter Zusatz von Kaolin zur Viskose auf gebleichtem oder rohem Gewebe und dämpft, um die Zersetzung der Viskose herbeizuführen. Dann wird gewaschen, geseift und, wenn nötig, gebleicht. Dann druckt man ein- oder mehrfarbig und rüstet in gewöhnlicher Weise aus.

Man kann auch gefärbtes Material (Gewebe) mit Viskose nachher fixieren (siehe später). Die Gravüre für Viskose muss, wie *Lefèvre* hervorhebt, ungewöhnlich tief sein.

Die von *Scheurer-Lauth* eingeführten schönen Opalineffekte litten daran, dass sie sich in der Wäsche wieder verloren. Wird nun zur Erzielung derselben Viskose in wässeriger Lösung aufgedruckt, so zersetzt sich dieselbe unter Abscheidung von Cellulose und der erzielte Effekt wird, wie insbesondere *Kitschelt* bemerkt, durch Waschen nicht mehr beeinflusst.[1])

---

man bringt im Gegenteil den Kontrast mehr dadurch hervor, dass man nur kleine glänzende Flächen ausspart, in die dann meistens Schwarz eingepasst ist. Es ist auch nicht unumgänglich nötig, auf gefärbter Ware zu arbeiten; man erhält ganz hübsche Resultate, wenn man anstatt zu färben, mit dicht zusammenliegenden farbigen Diagonallinien vordruckt.

Bei der chemischen Ausführung ist man, trotzdem viel über das Niederschlagen von wolframsaurem Baryt auf der Faser und über die Verwertung der „Viskose" geschrieben wurde, wohl allgemein beim Zinkoxyd stehen geblieben; dieses primitive Mittel gibt bei weitem die besten Resultate." (Über den Ersatz des Zinkoxyds durch Bariumsulfat vgl. daselbst.)

[1]) Eigentümliche weisse moiréeartige Druckwirkungen (Opalin-Effekte) wurden Mitte der neunziger Jahre durch *Scheurer, Lauth*

Die bekannte Firma *Schlieper & Baum* in Elberfeld stellte *M. Kitschelt* gelegentlich seines Vortrages eine Reihe von derartigen gedruckten Stoffen eigener und fremder Fabrikation zur Verfügung, welche die erzielten Effekte veranschaulichten.[1])

Von Seiten der *Englischen Wollenwaren-Manufaktur vorm. Oldroyd & Blakeley*[2]) wurde das Aufdrucken eines Gemisches aus Mikapulver und eines Cellulosederivates, unter anderem auch „Viskose“, welche beliebig gefärbt werden können, vorgeschlagen. Das Trocknen geschieht auf Kalandern in bekannter Weise.

Auf der Pariser Weltausstellung 1900 wurden von der „*Viscose Cie. Limited Syndicate*“ und von anderen Firmen verschiedene mit Viskose behandelte Fasern, sowie Viskosedruckmuster auf Baumwollgeweben usw. ausgestellt. (Vergl. die im Anhange gegebene Quellenangabe der diesbezüglichen Berichte.)

Obschon die Viskoselösungen infolge ihres Gehaltes an Schwefelalkalien nicht besonders zum Verdicken der Farben geeignet sind, da die kupfernen Walzen geschwärzt werden, hat *R. Haller*[3]) versucht (Laboratoriumsversuche), einige solcher mit Viskose verdick-

---

& Co. erzeugt mittels Aufdrucks eines löslichen Wolframats oder Molybdats auf weissem Stoff und Durchziehen durch die Lösung eines damit einen weissen Niederschlag bildenden Salzes (Chem. Ztg. 22 (1898) 164 u. 1048 (D. R.-P. 95900). Revue générale des matières col. 2 (1898) 271 u. 306. Aehnliche Wirkungen werden von *F. Grafton & Co.* durch Aufdruck von Viskose, welcher Kaolin zugesetzt ist, und nachfolgendes Dämpfen (wie oben bereits bemerkt wurde) erhalten. Chem. Ztg. 22 (1898) 607. Rev. gén. des mat col. 2 (1898) 49. Färber-Ztg. 9 (1898) 190. Nach *Löwenthal,* Chem. Ztg. 21 (1897) 746.

[1]) Auch der von *Lefèvre* in der Revue générale des matières colorantes 1898 veröffentlichte Artikel, betreffend die Anwendung von Viskose auf Gewebe usw., ist illustriert durch Beilagen von *Besselièvre fils, Leitenberger* und *Schaeffer.* In dem betreffenden Referat dieses Aufsatzes in der Leipziger Monatsschrift für Textilindustrie [13 (1898) 159] fügt der Referent „E. S.“ noch hinzu: „Unseres Wissens haben etwa vier deutsche Druckereien bereits den Artikel aufgenommen und fabrizieren Gewebe, die wegen ihrer prächtigen und durchaus haltbaren Damasteffekte sich bald grosser Beliebtheit erfreuen dürften.“

[2]) *Englische Wollwaren-Manufaktur vorm. Oldroyd & Blakeley,* „Verfahren zur Hervorbringung seidenähnlicher Effekte“. Franz. P. No. 333835 vom 15. Juni 1903. Celluloid-Industrie 4 (1903/04) 30.

[3]) *R. Haller*-Traun, „Über die Anwendungsarten der Viskose im Zeugdruck“. Verwendung der Viskose zum Fixieren von Farben auf den Geweben. Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie 3 (1904) 81.

ter Farben zu drucken. Vorerst lag es nahe, wie *Haller* ausführt, die Viskose infolge ihres Gehaltes an Schwefelalkalien zum Fixieren von Schwefelfarben auf dem Gewebe zu benutzen. Es gelang dies auch sehr gut bei Anwendung von Immedialreinblau in Teig.

Auf das weisse Gewebe druckt man eine Farbe auf, die folgendermassen zusammengesetzt ist:

500 g Viskoselösung 1 : 1,
40 g Immedialreinblau in Teig (C).

Nach dem Drucken und Passieren durch die Mansarde wird die Ware einmal durch den kleinen Mather-Platt genommen. Man erhält auf diese Art, die ausserdem den Vorteil grösster Einfachheit besitzt, sehr gut verwendbare Indigotöne, die sich durch eine vorzügliche Licht- und Seifenechtheit auszeichnen.[1]

Ausserdem wird der weisse Boden absolut nicht beschmutzt. Die oben erwähnte Farbe mit Immedialreinblau lässt sich auch mit Anilinschwarz und anderen Dampffarben gut kombinieren.

Eigentümlicherweise lassen sich die verschiedenen anderen Immedialfarbstoffe, sowie Melanogenblau B (Höchst), Thiokatechin usw. nicht auf dieselbe Art auf dem Gewebe fixieren, da die Viskoselösung beim Ansteigen mit dem in Wasser gelösten Farbstoff infolge beginnender Zersetzung gallertartig wird und infolgedessen nicht mehr druckfähig ist.

Auch zum Druck mit Beizenfarbstoffen, die mit essigsaurem Chrom fixiert werden, lässt sich die Viskose gut als Verdickungsmittel verwenden. Ein diesbezüglicher Versuch mit Alizarinviridin FF in Teig (By) ergab ein ganz gutes Resultat. Es wurde hierbei von *Haller* folgende Druckfarbe verwendet:

700 g Viskoselösung 1 : 1
50 g Alizarinviridin FF in Teig (By)
20 g essigsaures Chrom 20° Bé.
150 ccm destilliertes Wasser.

Man dämpft dann im Mather-Platt eine Stunde bei 0,5 Atm., wäscht in heissem Wasser aus und seift breit. Man erhält auf diese Weise Töne, die infolge der beim Dämpfen sich auf der Faser niederschlagenden Cellulose etwas matter werden, als bei Verwendung einer Gummi- oder Stärkeverdickung.

---

[1]) Im Musterblatt 1, März 1904, Heft 5 der genannten Zeitschrift wird auch eine Druckprobe illustriert. No. 6. Immedialreinblau in Teig (Cassella) und Viskoselösung. Anilindampfschwarz.

Die Viskose kann selbst auch als **Beize** verwandt werden, und wurde z. B. von *Fielding*[1]) ein diesbezügliches Verfahren zum Beizen und Färben von Textilstoffen und Garnen beschrieben.

Viskoselösungen von 1—10 Prozent an trockener Cellulose werden gepflatscht oder gemangelt und dann gedämpft. Die dadurch fixierte Viskose bezw. Cellulose dient als Beize für Anilin- und andere Farbstoffe und als Zersetzungsmittel für Beizen, z. B. Metallsalze, beim Färben mit Alizarinfarbstoffen.

A. Haller führt in seinem ausführlichen Pariser Ausstellungsbericht 1900 (l. c. S. 426) an: „La viscose peut constituer un mordant pour certaines matières colorantes, dont elle augmente ainsi de façon notable le rendement.“ [2])

H. Seidel (loc. cit.) war einer der ersten, welcher die Eigenschaft, die die Viskose besitzt, mit den Salzen der Schwermetalle unlösliche, doch leicht zersetzliche Salze zu bilden, zu einem Baumwollbeizverfahren zu verwerten suchte.

Nach *Seidel* gelingt es, Eisenoxyd, Chromoxyd und Tonerde auf Kattun zu fixieren, indem derselbe durch Viskose von entsprechender Konzentration passiert, ausgequetscht und dann durch eine Metallsalzlösung (Eisen-, Chrom oder Aluminiumsalzlösung) gezogen wird. Am besten eignen sich zu diesem Zwecke die betreffenden Acetate. Dann wird getrocknet, gespült und ausgefärbt. Die darauf ausgeführten Färbungen zeigen nach *Seidel* eine überraschende Tiefe der Nüance.

Das Zinnxanthogenat scheint nach *R. Haller* (loc. cit.), da es schön dunkelrotbraun gefärbt ist, zur Anwendung im Zeugdruck sich am besten zu eignen. Um dasselbe auf dem Baumwollgewebe zu fixieren, wird die weisse Ware zunächst in einer 5prozentigen Zinnchlorürlösung foulardiert und auf der Hotflue bei möglichst niederer Temperatur getrocknet. Auf das so behandelte Gewebe druckt man nun eine verdünnte Viskoselösung 1 : 5 auf. Das Zinnxanthogenat bildet sich augenblicklich. Man passiert das

---

[1]) *Fielding,* „Process of mordanting and dyeing textile fabrics or yarns“. Brit. P. No. 20398 vom 12. Oktober 1901. Vergl. Ref. von *Süvern.* Chem. Zeitschr. 2 (1902/3) 439.

[2]) *A. Junkers* empfiehlt als Fixiermittel für Farben, insbesondere Mineralfarben, (D. R.-P. No. 162340 vom 7. Juni 1904, erteilt 28. August 1905 — welches im Anhange nicht mehr aufgenommen werden konnte) eine Wasserglaslösung, welche mit Zellstoff in fester feinverteilter Form oder in Lösung (Viskose etc.) versetzt wurde.



Gewebe durch die ca. 50° C. warme Mansarde, was vollkommen genügt, um das Metallxanthogenat auf der Faser zu fixieren.

Nach dieser Arbeitsweise erhält man ein Drapp von ungewöhnlicher Seifen- und Lichtechtheit, das sich im Zeugdruck recht gut verwenden lässt. Leider lässt die Zinnpräparation nur wenige Kombinationen mit anderen Farbstoffen zu. —

Vorzüglich eignet sich die Viskose als **Appreturmittel**; gleich hier soll jedoch betont werden, dass dieser wie auch anderer Verwendungsarten noch immer die Herstellungs- bezw. Transportschwierigkeiten der Viskose im Wege stehen und daher von einer allgemeineren Verwendung der Viskose heute noch kaum die Rede sein kann.

R. Hartmann[1]) leitet den Abschnitt „Appretur und Spezialmaschinen" seines Aufsatzes: „Die Druckerei und Färberei auf der Weltausstellung in Paris 1900" mit einigen allgemeinen Bemerkungen über die Appretur ein, und ich erachte es für zweckmässig, der Besprechung der Anwendung der Viskose als Appreturmittel dieselben hier vorauszuschicken.

Die Appretur, oder besser gesagt, die Fertigstellung der Ware bezweckt, wie *Hartmann* dort ausführt, den Geweben das für jede besondere Verwendungsart passende Aussehen und den Griff zu geben, und bedingt grosse Mannigfaltigkeit der Verfahren und Maschinen. Seit 1889 sind besonders in maschineller Hinsicht bedeutende Fortschritte zu verzeichnen. Die Fertigstellung der Ware umfasst ausser dem Gummieren oder dem eigentlichen Appretieren, durch welches dem Gewebe Fremdkörper einverleibt werden, noch eine Reihe mechanischer Verfahren, wie Scheren, Flammen, Waschen und Seifen, Trocknen auf Rahmen, Dämpfen, Dekatieren, Mangeln und Kalandern, Moirieren, Gauffrieren u. a. m. In gewisser Beziehung könnte das Mercerisieren, welches ja auch das Aussehen bedeutend verändert, als eine Art Appretur angesehen werden.

Die zum Gummieren verwendeten Substanzen können wie folgt eingeteilt werden:

1. Verdickungsmittel, welche das Gewebe mehr oder weniger steifen, wie Stärke, Dextrin, Leiogomme, Lichenabkochungen usw.

---

[1]) *R. Hartmann*, „Die Druckerei und Färberei auf der Weltausstellung in Paris 1900". Unter Benutzung des Werkes „La toile peinte à l'exposition universelle de Paris" von *J. Depierre* (1902) und des offiziellen Berichtes (Moniteur scientifique 1902) von *Prud'homme*. Zeitschrift für Farben- und Textilchemie 1 (1902) 333. (Speziell S 528.).

2. Beschwerungsmittel, wie Bariumsulfat und -Karbonat, Kreide, Kaolin, Talk usw.

3. Fettkörper, welche der Verdickung die nötige Geschmeidigkeit geben sollen, wie Öle, Talg, Türkischrotöl usw.

4. Wasserentziehende Mittel, wie Magnesium-, Calcium-, Natriumchlorid usw. Ferner Glycerin und ähnliche Stoffe, welche auf dem Gewebe die für vollen Griff nötige Feuchtigkeit erhalten sollen.

Es sind besonders die Baumwollgewebe, die fast immer dieser Substanzen bedürfen.

Nach diesen allgemeinen Bemerkungen geht *Hartmann* in seinem Ausstellungsbericht zur Besprechung der Viskose zum Gummieren, also zum eigentlichen Appretieren (und zwar als Verdickungsmittel). über und sagt:

„Neu ist die Anwendung von Viskose zur Herstellung eines sehr widerstandsfähigen Apprets. Der Stoff wird mit Viskose-Lösung geklotzt oder geflatscht und die Viskose durch Trocknen auf Trommeln befestigt. Der resultierende Appret, Cellulose auf Cellulose, widersteht im Gegensatze zu Stärke- und anderen Appreten den Bleich-, Seif- und Kalanderoperationen ausgezeichnet. Ausser bedeutender Festigkeit besitzt er gleiche Biegsamkeit und Elastizität wie der Stoff selbst.“

Aehnlich äussert sich *A. Haller*[1]) über die Vorzüge der Viskose als Appreturmittel. Er sagt (l. c. S. 426): „La viscose forme un apprêt de cellulose qui par les lavages ne s'en ira jamais. C'est l'apprêt rationnel par excellence.“

Nach *Lefèvre*[2]) eignet sich zum Appretieren am besten eine Mischung aus Viskose und Kaolin. Man erzielt mit derselben einen sehr schönen beständigen Appret, der auch durch Waschen, Bleichen, ja selbst durch kochendes Seifen nicht verändert wird.

Bezüglich der Zweckmässigkeit der Anwendung der Viskose in der Druckerei oder in der Papierfabrikation sind die Ansichten verschieden, dagegen stimmen bezüglich der Vorzüge, welche die Anwendung der Viskose in der Appretur mit sich bringt bezw. bringen würde, die Meinungen massgebender Fachmänner vollkommen überein, und es kann daher unterlassen werden, hierüber noch weiter spezielle Aeusserungen hier anzuführen.

---

[1]) *A. Haller*, „Les industries chimiques et pharmaceutiques“. Paris 1903 tome II ième.

[2]) *Lefèvre*, Revue générale des matières colorantes 1898. Ref. Lehnes Färber-Ztg. 1898, 190.

Nun sollte hier in kurzen Zügen das ursprüngliche Verfahren der Anwendung der Viskose in der Appretur beschrieben und dann die verschiedenen Modifikationen des ursprünglichen Verfahrens einer Besprechung unterzogen werden. Dies würde jedoch zu mancherlei Wiederholung führen, da z. B. ein von *Fielding*[1]) vor nicht langer Zeit zur Patentanmeldung eingereichtes und diesem auch in verschiedenen Ländern (selbstverständlich mit Ausnahme Deutschlands und Österreichs) geschütztes Verfahren dem ursprünglichen sehr nahe kommt. Wir werden bei der Beschreibung dieses wie auch insbesondere bei der ausgeführten Kritik auch das ursprüngliche Verfahren, welches kurz bereits oben erwähnt wurde, kennen lernen und ich gebe zunächst dasselbe hier wieder.

Die französische Patentbeschreibung von *Fielding* lautet ungefähr folgendermassen:[2])

„Die nach dem Verfahren von *Cross*, *Bevan* und *Beadle* dargestellte Viskose hat bis jetzt (1901) mit Hilfe von Salzlösung nur unvollkommen auf Geweben und dgl., auf welche man sie in Form von Appret brachte, befestigt werden können; ausserdem übt die Salzlösung einen schädlichen Einfluss auf viele Farben aus, indem sie deren Glanz beeinträchtigt und Ungleichheiten der Färbungen hervorruft.

Der neuen Erfindung nach wird das Salzbad nicht angewendet, und an seine Stelle tritt das Dämpfen, welches die Farbe der mit Viskose zu überziehenden Gegenstände unberührt lässt.

Man tränkt die Gewebe durch Klotzen einer Viskoselösung von 1—10 Proz. Gehalt an trockener Cellulose, wobei das darin enthaltene Alkali ganz oder zum Teil durch Zusatz von Natriumbisulfit neutralisiert werden kann; dann trocknet man und fixiert die Viskose durch eine kurze Dämpfoperation, eventuell nach vorherigem Durchnehmen durch die Trockenkammern.

Die so befestigte Viskose kann als Beize dienen für Anilinfarbstoffe oder als Fixierungsmittel von Beizen, die dann später mit Beizenfarbstoffen ausgefärbt werden können.[3])

Um gewisse helle Färbungen hervorzubringen, wird die rohe Vis-

---

[1]) *A. Fielding*, Salford (Lancashire), „Befestigung von Viskose auf Textil- und anderen Geweben. Franz. Pat. No. 320478 vom 18. April 1902, erteilt August 1902. Das Verfahren ist noch geschützt durch: Brit. Pat. No. 20397/1901, veröffentlicht 20. August 1902; Amer. Pat. No. 708761, erteilt 9. September 1902

[2]) Konf. Ref. Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2 (1903) 148.

[3]) Vergl. oben, bei Besprechung der Anwendung der Viskose als Beize.



kose mit der Farbe gemischt, dann nach dem Dämpfen und Waschen mit einem Bisulfitbad behandelt und wieder gewaschen. Es hat dies den Zweck, den trüben Farbenton der Rohviskose zu entfernen.“

Hierüber äussert sich mit Recht der Referent (α) der Zeitschrift für Farben- und Textil-Chemie [1]) wie folgt:

„Wie der Patentnehmer dazu kommt, die vorstehend beschriebene Methode der Befestigung von Viskose, die schon so alt ist wie die letztere selbst, sich schützen zu lassen, ist uns vollkommen unverständlich; diese Methode ist seit einer Reihe von Jahren in Gebrauch.

Die Viskose entsteht bekanntlich durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Natroncellulose:

$$XONa + CS_2 = CS<^{OX}_{SNa}$$

in Form einer durchsichtigen, zähflüssigen, bernsteinfarbenen Masse des Cellulosexanthogenats. Durch den Einfluss der Hitze (im Laufe der Zeit auch in der Kälte) zersetzt sich das letztere, ebenso unter der Einwirkung des Dampfes, wobei sich Schwefelkohlenstoff entwickelt und Cellulose regeneriert wird. Klotzt oder appretiert man gewöhnlichen Baumwollstoff mit der Viskoselösung, und bewirkt dann auf der Faser in der angegebenen Weise die obige Reaktion, dann bleibt die abgeschiedene Cellulose als elastische Haut innig mit dem Baumwollstoff verbunden zurück, so dass sie allen Operationen des Bleichens, Seifens, Kalanderns usw. denselben Widerstand entgegensetzt wie das Baumwollgewebe selbst. Die so abgeschiedene Cellulose bildet also gleichsam einen unverwüstlichen Appret im Gegensatz zu den gewöhnlichen leicht abfallenden Appretur- und Füllmitteln. wie Stärke usw.

In der gleichen Weise wird durch Dämpfen auch topisch durch Walzendruck auf die Faser gebrachte Viskose zersetzt; hat man vorher die letztere mit gewissen mineralischen, gut deckenden weissen Substanzen, wie Zinkweiss, Kaolin, oder auch geeigneten farbigen Pigmenten gemischt, so bleiben dieselben, durch die sich in den Poren des Gewebes ausscheidende Cellulose eingehüllt und fixiert, zurück, was in künstlerischer Weise zur Dekoration der Stoffe durch Hervorbringung von Damasteffekten und dgl. verwertet wurde.

Dabei wurde von den betreffenden Fabriken, die den Artikel aufgenommen bezw. Lizenz von den englischen Erfindern erworben hatten, schon vor Jahren in

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie 2 (1903) 148.

genau derselben Weise verfahren, wie sie das französische Patent heute beschreibt."[1])

Um den unter Anwendung von Viskose appretierten Stoffen noch einen besonderen Glanz zu verleihen, wurden dann Vorschläge gemacht, die Stoffe bei der Appretur oder nachher zu strecken.

So haben *H. F. Aykroyd* und *P. Krais*[2]) ein Verfahren zur Erzielung von seideähnlichen Stoffen aus Cellulosematerialien in Vorschlag gebracht, welches darin besteht, dass man die Stoffe in gespanntem Zustande in Ätzalkali eintaucht, die überschüssige Lauge entfernt, die Faser der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff aussetzt und danach die auf der Faser gebildete xanthogensaure Verbindung zersetzt. Das Verfahren soll sich speziell für die Erzeugung seidenglänzender Ware als wenig geeignet erwiesen haben.[3])

Mit geringer Abänderung liess sich *J. H. Ashwell*[4]) ein Verfahren zum Appretieren mittels Viskose schützen, welches darin besteht, dass Garn in feuchtem Zustande mit Natronlauge (von 13—27 Proz.) behandelt, abgeschleudert und unter Streckung bei 32—49° C. Schwefelkohlenstoffdämpfen ausgesetzt wird. Danach wird getrocknet und durch Kochen in Kochsalz oder Glaubersalzlösung das auf der Faser gebildete Cellulosexanthogenat in Cellulose zurückverwandelt. Schliesslich wird gewaschen und getrocknet.

Um die Faserstoffe oberflächlich zu gelatinieren und dadurch einen Appret auf denselben zu erzeugen, lässt man nach einem Verfahren von *Thomas* und *Prevost*[5]) auf die Fasern lösende

---

[1]) Vergl. oben, bei Besprechung der Anwendung der Viskose im Zeugdruck.

[2]) *H. F. Aykroyd* in Ilkley, Yorkshire und *P. Krais* in Bradford, „Verfahren zur Erzielung von seidenähnlichen Stoffen aus Cellulosematerialien". Amer. Pat. No. 657849, erteilt am 11. September 1900; Belg. Pat. No. 146685 vom 12. Dez. 1899, ausgefertigt am 30. Dez. 1899. — Auf die diesbezügliche Patentanmeldung im Deutschen Reiche „Mercerisieren unter Anwendung von Schwefelkohlenstoff" (A 6850 Kl. 8i vom 15. Dezember 1899; bekannt gemacht im Reichs-Anzeiger vom 28. Juni 1900) wurde kein Patent erteilt. Vergl. Zurücknahme der Patent-Anmeldung Chem. Ztg. 24 (1900) 748. (Reichs-Anzeiger 27. August 1900.)

[3]) Chem. Ztg. 24 (1900) 849.

[4]) *J. H. Ashwell*, „Improvements in the treatment of Yarn". Brit. Pat. No. 19912 vom 5. Oktober 1901. Ref. Chem. Zeitschr. 2 (1902/03). 540.

[5]) *Thomas* und *Prevost* in Crefeld, „Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Appret auf vegetabilischen Faserstoffen mittels gelatinierend wirkender Mittel und Mercerisieren unter Spannung. D. R.-P. 129883 vom 3. Febr. 1900. Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 17. Februar 1902.

oder gelatinierende Mittel, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff, Chlorzinklösung, konzentrierte Salpetersäure (besonders in der Kälte), stark abgekühlte konzentrierte Salzsäure und dgl. einwirken; darauf werden sie unter Spannung mercerisiert. Durch letztere, an sich bekannte Prozedur wird hier ein nicht vorauszusehender technischer Effekt, nämlich eine überraschende Steigerung des Apprets hervorgerufen.

Man kann auf diese Weise Baumwolle von der Steifheit der Leinenfaser, der Rosshaare, ja der Schweinsborsten erzielen.

Eine weitere Erhöhung des Apprets lässt sich noch durch mehr oder weniger starkes Einschrumpfenlassen der Faserstoffe in dem Gelatinierungs- oder Mercerisierungsmittel vor der Anwendung der Spannung erreichen. In derselben Richtung wirkt auch energisches Bleichen der Faserstoffe vor der Behandlung mit Gelatinierungsmitteln.[1] (Vergl. auch Anhang S. XXVI.)

Von den angeführten gelatinierenden Mitteln dürfte praktisch in erster Linie wohl nur die Schwefelsäure in Betracht kommen.

Ein von *J. R. Subrenat*[2]) empfohlenes Verfahren besteht wesentlich im mechanischen Glänzendmachen der vorher mit Cellulosexanthogenat imprägnierten Textilstoffe und in der Zersetzung dieses Xanthogenats auf der Faser in der Weise, dass man ein im Glanzzustande fixiertes Cellulosehydrat erhält.

Das Verfahren ist anwendbar auf alle Formen der Pflanzenfaserstoffe, soll aber im speziellen in Anwendung auf Gewebe beschrieben werden. Das Verfahren bezieht sich auf die Anwendung sowohl des unabhängig von der Faser besonders hergestellten Cellulosexanthogenats, wie auch desjenigen, das aus den Elementen der Faser durch sukzessive Einwirkung von konzentrierter Natronlauge und Schwefelkohlenstoffdämpfen gebildet werden kann. Die Viskose kann, sei es oberflächlich, sei es unter Durchtränkung des Textilstoffes angewendet werden. Indes würde ein einfaches Imprägnieren des Textilstoffes, ohne gleichzeitig vorgenommenes Glänzendmachen, der Faser keinen Glanz, sondern eher ein mattes Aussehen verleihen; es muss daher eine besondere Behandlung stattfinden, die in folgendem besteht: Nachdem das

---

[1]) Vergl. auch die D. R.-P. No. 133156 (1898) und 141394 (1901) der Firma *J. P. Bemberg*. Ref. Chem. Ztg. 1902, 758 und 1903, 460.

[2]) *J. R. Subrenat*, „Verfahren zum Glänzendmachen von pflanzlichen Gespinstfasern als Fäden oder als Gewebe durch Anwendung von Cellulosexanthogenat" Franz. Pat. No. 328179 vom 20. Dezember 1902. Ref. Zeitschr. f. Farben- u. Textil-Ind. 3 (1904) 113.

Cellulosexanthogenat in irgend welcher Weise auf der Faser erzeugt worden ist, trocknet man bei gelinder Temperatur, um eine Zersetzung des Xanthogenats zu vermeiden, feuchtet etwas an, um die Viskose oberflächlich auf der Faser aufzulösen, und macht glänzend durch energische Reibung, Druck, Stampfen, Gauffrieren, Scheuern oder Bürsten der Faseroberfläche; schliesslich wird das Xanthogenat zersetzt, wobei das in glänzendem Zustande fixierte Cellulosehydrat glänzend bleibt.

Bezüglich der praktischen Durchführung dieses Verfahrens sei noch angeführt: Das Trocknen und Feuchten können insofern in einer einzigen Operation durchgeführt werden, als das erstere nur unvollkommen geschehen kann. Ferner können das Glänzendmachen und Zersetzen des Xanthogenats beim Kalandrieren, Gauffrieren und Scheuern bei höherer Temperatur gleichzeitig erfolgen. Das Imprägnieren findet bei Geweben an der Klotzmaschine, sei es durch Tränkung, sei es durch Walzenauftrag, statt. Der Trockenprozess kann an der Rahmmaschine oder in der Hotflue erfolgen, wobei darauf geachtet werden muss, dass die Temperatur 50—60° C. nicht übersteigt. Das Feuchten wird durch Zerstäuben oder durch Walzenauftrag bewirkt; die Flüssigkeit kann aus Wasser oder einer Lösung von Seife, Glyzerin, Sulforicinat, Kokosöl usw. bestehen. Das Glänzendmachen kann am gewöhnlichen Kalander, mit oder ohne Anwendung von Friktion erfolgen, oder auch in der Spanpresse unter Anwendung glänzender Pressspäne, ferner in dem Beetle-Kalander, in der Scheuermaschine, Gauffrierkalander, Bürstmaschine usw. vorgenommen werden. Das Zersetzen des Xanthogenats erfolgt durch Dämpfen bei höherem Druck in den bekannten Dämpf- oder Dekatierapparaten, bei denen eine Temperatur von mindestens 100° in Anwendung kommt, oder durch Eintauchen in konzentrierte kochende Lösung von schwefelsaurem Ammonium, Salmiak oder Kochsalz usw. Die Viskose kann 1—10 Proz. Cellulose enthalten, wodurch es möglich wird, eine Reihe von Artikeln herzustellen, deren Griff von der Weichheit des Nauzuk bis zur Steifheit des Buchbinder-Kalikos variiert.

Der Referent „*Bt*" der Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie äussert sich[1]) folgendermassen über den Wert dieses Verfahrens:

„Viskose auf dem Gewebe direkt zu erzeugen, ist schon früher empfohlen worden. Neu ist, durch Kalandern in geeigneter Weise die Viskose einzupressen, zu zersetzen und durch Gauffrieren Glanz zu erzeugen. Für einen auch nur einigermassen gangbaren weissen

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textil-Ind. 3 (1904) 134.

Artikel wäre wohl nur gereinigte Viskose ins Auge zu fassen. Bei dünnen Schichten dürfte das Zersetzen und Entfernen der Zersetzungsprodukte der Viskose ein Loslösen der Schicht veranlassen; bei dicken Schichten, die wohl nur bei farbigen Artikeln zu gebrauchen wären, ist an eine völlige Entfernung der Zersetzungsprodukte ohne Zerstörung der Schicht kaum zu denken."

Der Referent *E. E. B.* derselben Zeitschrift liefert (daselbst) diesbezüglich folgende Kritik:

„Das nach dem *Subrenat*schen Verfahren zu erhaltende Garn soll jedenfalls dem Eisengarn Konkurrenz machen. Es wird hier jedoch kaum andere Erfolge erzielen, als die vor Jahren hergestellte mit Kollodium überzogene Baumwolle. Wie übrigens der oberflächliche Überzug von Viskose auf dem Garn durch „energische Reibung etc." in einen glänzenden Zustand gebracht und dann, nach erfolgter Zersetzung der Viskose, glänzend bleiben soll, ist nicht ganz verständlich.

Dass bei der Appretur von Geweben unter Umständen die Viskose an Stelle von anderen Klebemitteln Verwendung finden kann, ist keine neue Beobachtung. Weiter erscheint es selbstverständlich, dass durch Nachbehandlung derartig appretierter Gewebe durch Gauffrieren, Pressen usw., ebenso wie bei Verwendung anderer Appreturmittel, mehr oder weniger Glanz auf dem Gewebe erzeugt werden kann.

Besondere Vorteile dürfte die beschriebene Anwendung der Viskose nicht bieten." [1])

---

[1]) Anschliessend hieran lasse ich noch einige recht interessante Bemerkungen von *G. Tagliani* folgen. Dieselben wurden in der Zeitschrift für Farben- und Textil-Industrie **3** (1904) 176 in der Rubrik „Korrespondenz" als briefliche Mitteilung (vom 10. März 1904) an den Redakteur obengenannter Zeitschrift Dr. *A. Buntrock* veröffentlicht. Bekanntlich werden solche Mitteilungen nicht referiert und bleiben daher weiteren Fachkreisen unbekannt. Ich halte es für zweckmässig, die Mitteilungen *Taglianis* hier aufzunehmen bezw wiederzugeben. Dieselben lauten:

„Zu dem Verfahren von *J. R. Subrenat* möchte ich folgende Bemerkungen machen:

Dieses Verfahren gibt das gleiche Endresultat wie zwei andere Verfahren, jedoch mit dem Unterschied, dass das Baumwollgewebe durch die mechanische Bearbeitung einen besseren Glanz erhält. Die Firmen *J. P. Bemberg* (Z. f. F. Textilch. I 345) und *Thomas* u. *Prevost* haben ohne Anwendung der Viskosebildung, durch Kombinieren einer partiellen Aufquellung der Cellulosefasern und nachträgliches Mercerisieren auf Baumwollgeweben und -Garnen

Verwiesen sei noch hier endlich auf das Verfahren von *Wegmann & Cie.*[2]) bezw. auf dasjenige der *Société française de la Viscose.*[3])

---

einen Griff erhalten, der demjenigen der Leinenfaser sehr nahe stand. Dieses Verfahren ist kürzlich in ähnlicher Weise von *De Micheli* angewendet worden. Ich möchte ferner hinzufügen, dass auch ich vom 7. bis 21. Mai 1899 eine Reihe gut gelungener Versuche ausgeführt habe und zwar in folgender Weise.

1. Ich setzte auf Anregung des Herrn Dr. *Schreiner* Ware, welche oberflächlich mercerisiert war, direkt und in kontinuierlicher Weise den Schwefelkohlenstoffdämpfen aus und verarbeitete nach erfolgter Bildung einer partiellen Viskoseschicht durch Dämpfen usw. Die so behandelte Ware zeigte einen überraschend steifen Griff und ein sehr mattes Aussehen, färbte sich aber an den Stellen, wo die Viskosebildung vor sich gegangen war, in ganz anderer Weise als an den übrigen Stellen. Durch nachträgliches Mercerisieren, Färben und Passieren des Seidenfinish-Kalanders erhielt die Ware ein gutes Aussehen und einen auch nach dem Waschen und Reiben bleibenden steifen Griff.

2. Ich versuchte nunmehr, verdickte Natronlauge topisch (mit und ohne Kaolinzusatz) aufzudrucken und wählte hierzu eine punktierte Diagonallinie, die auf ein Satingewebe aufgedruckt wurde. Nach der Behandlung mit Schwefelkohlenstoffdämpfen und Zersetzung der Viskose waren die Effekte stark sichtbar; die Ware zeigte nach dem Vollmercerisieren, Färben usw. einen guten harten Griff und eine bleibende Steigerung der Appretur.

3. Schliesslich wurde eine dritte Warengattung mittelst schwach gravierten Dessins mit Natronlauge von 30° Bé. allein bedruckt, so dass bei einer genügenden Verdickungsmenge ein Zusammenschrumpfen (ähnlich dem Creponeffekt) nicht eintreten konnte. Nach der Einwirkung der Schwefelkohlenstoffdämpfe wurde die Ware durch schwache lauwarme Natriumbisulfitlösung (oder Säure, salzhaltige Lösungen) durchgenommen, wobei ein zu festes Ziehen vermieden wurde. Die Ware, die vorher nicht zusammengeschrumpft war, ging nun ein und zeigte den Creponeffekt, dessen Muster jedoch verschieden von dem war, wie es sonst durch Druck erzeugt wird. Das Crepongewebe wurde ausgefärbt, gewaschen und getrocknet, wobei es einen merklich harten und vollen Griff beibehielt."

[2]) *Wegmann & Cie.*, „Aus einem Viskoseüberzuge gebildeter Appret". Franz. P. No. 335596 vom 28. September 1903, erteilt Dezember 1903.

[3]) *Société française de la Viscose* in Paris. „Appret aus einem Viskosenüberzug". Belg. P. No. 173572 vom 9. September 1903.

Durch die Anwendung der Viskose zu Appreturzwecken ist man somit im stande, baumwollene Stoffe stärker und dichter zu machen.

Zum Schlichten von Garnen und zum Wasserdichtmachen von Geweben wurde Viskose von verschiedener Seite empfohlen.

Durch das „Rauhen" wird (vgl. u. a. *Hartmann*, loc. cit. S. 529) oberflächlich auf dem Gewebe ein Flaum gebildet, welcher die Gewebemaschen verdeckt und dem Stoffe dickeren Griff und wolligeres Gewebe verleiht.

Durch Aufdruck von Substanzen, wie Albumin, Caseïn, Viskose, mit oder ohne Metallsalz, wird der Stoff erhärtet, und kann so der Angriff der Karden stellenweise geschwächt oder ganz aufgehoben werden, wobei ungerauhte oder weniger gerauhte neben vollkommen gerauhten Stellen entstehen. (Derartige Muster stellte die Firma *Laveissière & Chamont* [Deville] auf der Pariser Weltausstellung 1900 aus.)

Gewöhnlich bildet das Bleichen der Faser bekanntlich die erste Operation, beim Gebrauch von Viskose muss aber die Reihenfolge umgekehrt werden, und zwar folgt das Bleichen dem Drucken und Appretieren, weil die Viskose — die nach den neuesten Verfahren hergestellte „technisch reine" allerdings in geringerem Masse — Verunreinigungen enthält, die teilweise mit der Cellulose auf der Faser niedergeschlagen werden, und daher ebenfalls der Operation des Bleichens unterzogen werden müssen.

Hierin liegt auch nach *Binz*, *Buntrock* u. a. m. ein Beweis dafür, dass die Fixation der Cellulose, des Kaolins usw. eine dauernde ist; denn wäre sie es nicht, so würde eine so energische Operation wie die Baumwollbleiche das Pigment usw. von der Faser entfernen. —

Ebenso wie Kollodium kann Viskose auf **Kunstseide** verarbeitet werden, und die nach den verschiedenen weiter unten genannten Verfahren hergestellte „Viskoseseide"[1]) besitzt einen grossen Seidenglanz und zeichnet sich durch recht grosse Festigkeit aus.

Auf diesem speziellen Gebiete der Herstellung einer künstlichen Faser liegt wohl die grösste Verwendbarkeit der

---

[1]) Ich unterlasse hier jedwede Mitteilung in terminologischer Richtung und verweise diesbezüglich insbesondere auf die Angaben von *E. Thiele*, Chem.-Ztg. 8 (1904) 715, *A. Buntrock*, Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 3 (1904) 175, *K. Süvern*, Chem Zeitschr. 3 (1903/4) 285 und *W. Massot*, Zeitschr. f. angew. Chemie 18 (1905) 1089.



Viskose und diese spezielle technische Bedeutung derselben wird in den Fachkreisen auch entsprechend gewürdigt.

Das älteste Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide rührt von *C. H. Stearn* her und wird durch das D. R.-P. No. 108511 vom 18. Oktober 1898 ab geschützt.

In der Patentschrift (vergl. Anhang S. XXIX) wird angegeben, dass eine Ausfällung des Cellulosexanthogenats mit Alkohol oder Kochsalz für die Darstellung künstlicher Seide untunlich ist, da die so ausgefällten Fäden noch lange klebrig bleiben und ihr Ausziehen aus der Formöffnung langsam erfolgen muss.

Wendet man dagegen zur Ausfällung ein Bad aus Ammonsalz, besonders Chlorammoniumlösung, an, so können Fäden sofort verzwirnt und aufgespult werden. Zugleich besitzt das gefällte Material eine solche Festigkeit, dass die Bildung einer nur oberflächlichen Haut schon gestattet, die Fäden sehr rasch auszuziehen.

Es wird hierdurch ermöglicht, die Erfindung so auszuführen, dass man durch sehr rasche Passage die Form gibt und dann die Vervollständigung der Umwandlung bis in den innersten Kern durch eine Nachbehandlung mit Ammonsalzlösung bezw. Chlorammonium, und zwar anfangs mit kalter und dann mit kochender bewirkt.

Stearn schreibt den ganz wesentlichen Fortschritt, der in obigem dargelegt ist, der stattfindenden eigentümlichen Reaktion zu: es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammonsalzes bezw. Chlorammoniums ein absolut alkalifreies Thioprodukt (10 bis 17 Proz. Schwefelgehalt auf Cellulose berechnet), welches als Celluloseester der Cellulosexanthogensäure angesprochen wird.

Die zweckmässigste Art der Ausführung des Verfahrens ist aus der im Anhange wiedergegebenen Patentschrift zu ersehen.

Die praktische Durchführung dieser bereits im Jahre 1898 bekannt gewesenen Erfindung war jedoch noch mit grossen technischen Schwierigkeiten verknüpft. Bis zu Beginn des Jahres 1904 kam keine Viskoseseide in den Handel und man bekam dieselbe meines Wissens nur auf der Pariser Ausstellung 1900 und als Demonstrationsobjekt gelegentlich einiger Vorträge zu sehen.

O. N. Witt war wohl der erste, der gelegentlich eines Vortrages „Die künstlichen Seiden“ (17. März 1904) seinen Zuhörern kleinere Muster von Viskoseseide (aus den Sydowsauer Werken) zur Verfügung stellen konnte.

In den vorher abgehaltenen Vorträgen über dieses Thema, wie auch in den verschiedenen experimentellen Arbeiten, die sich mit dem Studium der Eigenschaften der Kunstseiden befassten,

wurde stets das Fehlen der Viskoseseide im Handel besonders betont. So z. B. führen *Süvern* und *Mach*, gelegentlich der Veröffentlichung von Beiträgen zur Kenntnis der Viskoseseide, an[1]):

„Durch Zufall gelangten wir in den Besitz eines Musters gebleichter und ungebleichter, nach dem *Stearn*schen Verfahren, sowie eines kleinen Musters nach dem *Bardy*schen Verfahren hergestellter Viskoseseide. Leider war das letztere so klein, dass es nur mikroskopisch untersucht werden konnte."

M. Müller hat im Jahre 1903 das *Stearn*sche Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide in einem Vortrage (vgl. Anhang) näher besprochen und besonders hervorgehoben, dass, während alle übrigen Verfahren zur Herstellung von Kunstseide mehr oder weniger von der Verwendung von Holzzellstoff absehen und die rund dreimal so teure Baumwolle als Rohstoff benutzen müssen, bei Viskoseseide im Holzzellstoff das denkbar vortrefflichste Ausgangsprodukt zur Verfügung steht.[2])

Ferner erwähnt *Müller*, dass Viskoseseide nach dem vom Chemiker *Stearn* erdachten Verfahren gewonnen wird, indem man 10prozentige alkalische Viskoselösung aus feinen Düsen in ein Fällbad aus Ammonsalzen spritzt.

Durch die Ammonsalze wird ein alkalifreies Thioprodukt erhalten, das 10—17 Teile Schwefel auf 100 Teile Zellstoff enthält (vergl. oben). Durch weiteres Waschen in Ammonlösung, Behandlung in heisser Kochsalz- oder Sodalösung und Bleichen mit Chlorkalk erhält man schöne Kunstseide.

Die zur Seidenherstellung dienende 10prozentige Viskoselösung hat hervorragende Viskosität. Sie bildet Fäden bis zu 5 m Länge, die Feinheit der Fäden kann also aufs äusserste gesteigert werden.

Viskoseseide ist gegen chemische Einwirkungen ungemein widerstandsfähig und ihre Festigkeit ist grösser als diejenige der anderen Kunstseiden. (Vergl. S. 111.)

Dadurch, dass nach *Stearns* Verfahren die aus der Spinndüse tretenden (18) Fädchen in eine Lösung von Salmiak oder schwefelsaurem Ammon treten, verlieren sie ihre alkalischen Eigenschaften.

Der Arbeiter nimmt dann die Fädchen auf einen Fadenführer, der herunterhängende Faden kommt dann in eine rotierende Büchse

---

[1]) *K. Süvern* und *F. Mach* „Beiträge zur Kenntnis der Viskoseseide". Lehnes Färber-Ztg. 14 (1903), 54.

[2]) Vgl. diesbezüglich die Vorschläge *Strehlenerts* Ref. Chem.-Ztg. 25 (1901), 987 und 1100.

aus Hartgummi, an deren Wand sich der Faden anlegt. Der Fadenführer bewegt sich auf und ab und bewirkt dadurch, dass sich der Faden in regelmässigen Lagen ansammelt.

Der Faden wird hierauf über eine „Weife“ geführt, dann auf Porzellanrollen gehängt und in ein Kochsalzbad gesteckt. Der Faden wird nunmehr gewaschen, gebleicht, wieder gewaschen und ist nach genügendem Trocknen im Trockenschrank fertig.

In mehrjähriger Arbeit wurde dieses Verfahren in einer Versuchsfabrik in Kew Garden bei London ausgearbeitet.

Die erste grössere Viskoseseidenfabrik wurde durch den Fürsten von Donnersmarck in Sydowsaue bei Stettin errichtet und wird von Dr. *Max Müller* geleitet.

O. N. Witt hat in seinem bereits zitierten Vortrage über „Künstliche Seiden“ bezüglich der Viskoseseide unter anderem folgende interessante Mitteilungen gemacht:

„Die jüngste und unstreitig interessanteste Methode, der Cellulose die ihr von der Pflanzenwelt aufgeprägte Form zu nehmen und ihr dafür diejenige der Seide zu geben, ist verkörpert in der Herstellung der Viskoseseide, wie sie in den Fürst *Guido Donnersmarck*schen Kunstseiden- und Acetatwerken zu Sydowsaue bei Stettin durchgeführt wird.

Auch sie beruht auf einer der typischen Reaktionen, deren die Cellulose infolge ihrer Natur als Alkohol fähig ist. Als solcher liefert sie nämlich Salze einer komplexen Säure aus der Familie der Xanthogensäuren, wenn man sie zunächst in ihr Natriumsalz verwandelt und dieses dann mit Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung treten lässt. Das so entstandene Natriumsalz der von zwei ausgezeichneten englischen Chemikern, *C. F. Cross* und *Bevan* in London, entdeckten Cellulosexanthogensäure löst sich in Wasser zu einem Syrup von erstaunlich schleimiger und klebriger Beschaffenheit . . . .“

„Eine Viskoselösung besitzt zwar die zur Verspinnung erforderliche Schleimigkeit, aber sie ist gleichzeitig auch höchst klebrig, was für die Herstellung von Seide keineswegs erwünscht ist. Sie besitzt ferner die Eigenschaft, im Laufe der Zeit die in ihr enthaltene Cellulose freiwillig wieder abzuscheiden, aber dazu sind Wochen erforderlich.

Für die Überführung der Viskose in Seide war es notwendig, ein Mittel zu finden, welches eine Viskoselösung zu augenblicklichem Gerinnen veranlasst. Dieses Mittel fand *Stearn* in einer Lösung von Ammoniumsulfat. Durch dieses Salz wird eine Viskoselösung in der Weise zersetzt, dass sich ein saures Natriumsalz

der Cellulosexanthogensäure bildet, welches im Wasser unlöslich ist und eine gallertartige Beschaffenheit hat.

Eine warme Ammoniumsalzlösung dient daher zum Hineinspinnen des Viskosefadens bei dieser Art der Kunstseidenfabrikation, bei welcher ebenfalls das direkte Erspinnen eines Grègefadens zur Anwendung kommt.

Die frisch gebildete Viskoseseide besteht noch nicht aus regenerierter Cellulose, diese wird erst beim Trocknen der Faser und bei ihrer nachträglichen Behandlung mit verschiedenen Reagentien und Bleichmitteln gebildet.

Im fertigen Zustande besteht die Viskoseseide genau wie die denitrierte Kunstseide aus Kollodium, usw. aus Cellulosehydrat mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften . . ."

Bei den nachträglich ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung von Viskoseseide wurde insbesondere auf die Herstellung einer **reinen** Viskose Gewicht gelegt. Diese Verfahren wurden daher von mir grösstenteils gelegentlich der Beschreibung der Verfahren zur Herstellung technisch reiner Viskose angeführt (vgl. daselbst).

Rohe Viskose enthält eine beträchtliche Menge von alkalischen Schwefelverbindungen, die, wenn die Viskose zum Zwecke der Ausscheidung von Cellulose oder deren Verbindungen mit Ammoniumsalzen behandelt wird, mit den genannten Salzen in Wechselwirkung treten und flüchtige Ammoniumverbindungen bilden, unter denen sich auch Sulfide und Sulfhydrate des Ammoniums befinden. Wenn aus Viskosefäden ein Garn gesponnen wird, so bewirkt das Aneinanderhaften der Fasern, dass das gewonnene Produkt hart und steif ist. Nach *Ch. H. Stearn* kann man, wie breits auf S. 61 erwähnt, diesem Übelstand dadurch abhelfen, dass die Fäden, nachdem sie aus dem Ammoniumsalzbad herausgenommen worden sind, mit einer Lösung irgend eines Metallsalzes behandelt, welches durch Wechselwirkung mit den alkalischen Schwefelverbindungen oder Hydrosulfiden ein unlösliches Sulfid bildet. (Vergl. Anhang S. XXXIII und XXXV.)

Dazu kann man beispielsweise eine 10prozentige Lösung von Eisensulfat verwenden. Das hat zur Folge, dass der grösste Teil des in den Sulfiden und Hydrosulfiden enthaltenen Schwefels als Eisensulfid niedergeschlagen wird, teils in oder auf den Fäden, teils in der Lösung, während das Ammoniak sich mit dem Säureradikal des Eisensalzes verbindet. Die Unterdrückung des Ammoniumsulfides ist ein ganz beträchtlicher Vorteil bei dieser Fabrikation, der Hauptvorteil indessen ist, dass die gesponnenen Garne bedeutend besser, nicht hart und steif werden, sondern sich ganz weich anfühlen.

An Stelle des Eisensulfates kann auch ein lösliches Zinksalz verwendet werden, desgleichen ein Mangansalz oder lösliche Salze von anderen Metallen, die einen Niederschlag von Hydrosulfid unter den früher genannten Verhältnissen ergeben und deren Säureradikal sich mit dem Ammoniak zu einem löslichen und nicht flüchtigen Salz verbindet.

Ferner hat *Stearn*[1]) das bereits auf S. 73 mitgeteilte Verhalten der Lösung des Alkali-Cellulosexanthogenats in überschüssiger Natronlauge, nach welchem dieselbe mit der Zeit in mehrere, wohl definierte Modifikationen übergeht, beschrieben. Die nach dem üblichen Verfahren zunächst erhaltene Viskose ist ohne Zersetzung leicht löslich in Wasser, wässerigen Lösungen von Natriumchlorid, Ätznatronlauge oder schwache Säuren (Essigsäure, Milchsäure usw.). Nach einiger Zeit tritt eine Spaltung der Verbindung ein, indem die aus dem Schwefelkohlenstoff und der Natronlauge gebildeten Produkte sich abspalten. Man erhält so aus der zunächst vorhandenen Verbindung $C_{12}H_{19}O_{10}CSSNa$, $C_{18}H_{29}O_{15}CSSNa$, $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$ usw. Diese Verbindungen zeigen andere Löslichkeit als die ursprüngliche Viskose. So wird die an zweiter Stelle genannte Verbindung durch Chlornatriumlösung in eine gelatinöse Masse verwandelt, die danach genannte Verbindung ist unlöslich in Wasser und den oben genannten Säuren, aber noch löslich in Natronlauge. Neutralisiert man den Überschuss an Natronlauge, so erhält man eine gelatinöse Fällung. Der Grad der Umwandlung der Viskose hängt von der Länge der Zeit und der Temperatur ab. Bei normaler Temperatur (15,5° C) ist nach etwa 7 Tagen die Verbindung $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$ gebildet und diese ist besonders geeignet zur Herstellung von Fäden, Films und dgl.,[2]) da sie durch Fällen mit Ammonsulfatlösung gelatiniert wird, ohne dass die wertwollen Eigenschaften der Produkte leiden.

Auf die patentierten Verfahren zur Herstellung von farblosen Cellulosefilms bezw. -fäden der *Vereinigten Kunstseidenfabriken*, A.-G., Frankfurt a. Main wurde bei Besprechung der Herstellung technisch reiner Viskose hingewiesen. (Vergl. S. 61 und 63.)[3])

Zur Erhöhung der Festigkeit von künstlichen Cellulosefäden

---

[1]) Amer P. No. 716778 vom 23. Dez. 1902; Ref. *Süvern*, Chem. Zeitschr. 2 (1902/03), 540.

[2]) Sollte die Lösung zu dickflüssig sein, so kann sie mit Aetznatronlösung bis auf eine beliebige Konzentration verdünnt werden.

[3]) Ein besonderes Verfahren der genannten Firma unter Anwendung von Alkalicellulosehydratlösungen, letztere eventuell aus Viskose hergestellt, vergl. im Anhange S. XXXVI.

(auch solcher aus Viskoselösung) empfiehlt *Edmund Thiele*[1]) die Cellulosefäden nach dem Trocknen durch dehydratisierend wirkende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser zu befreien. (Vergl. Anhang S. XXXI.) Nach *Cross*[2]) wäre es hierbei von Bedeutung zu erfahren, ob hierbei eine wirkliche Dehydratisierung des Cellulosehydrats bezw. der hydrolisierten Cellulose erzielt wird.

Nach *Bardy*[3]) lässt sich die Wasserbeständigkeit der Cellulosefäden dadurch erhöhen, dass man die Fäden bei 15—20° mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser behandelt und dadurch pergamentiert.

Ferner sei hier die von *J. Meritt Matthews*[4]) anlässlich eines Vortrages über „Künstliche Seide" gemachte Mitteilung, dass in einer amerikanischen Fabrik auch für die nach dem *Chardonnet*-Verfahren hergestellte Seide als Ausgangsprodukt Viskose benutzt wird, erwähnt. Dies steht wohl im nächsten Zusammenhange mit einer bereits im Jahre 1900 von *Luck* und *Cross*[5]) „Über die Untersuchung der Cellulosenitrate" veröffentlichten Abhandlung, in welcher erwähnt wird, dass die Nitrierung von Cellulose, welche den Viskoseprozess durchgemacht, ein mit dem gewöhnlichen identisches Produkt gibt und ferner, dass strukturlose

---

[1]) Dr. *Edmund Thiele* „Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Cellulosefäden". D. R.-P. No. 134312 Kl. 29b vom 27. Januar 1901 ab. Erteilung veröff. im Reichs-Anz. vom 14. Juli 1902.

[2]) Zeitschr. für Farben- und Textilchemie 1 (1902), 645.

[3]) Franz. P. No. 313464 vom 13. August 1901.

[4]) *J. Meritt Mathews* „Über künstliche Seide". Vortrag vom 29. Januar in der Soc. Chem. Ind. New York Sektion. Konf. Ref. Chem.-Ztg. 28 (1904), 136 und Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904), No. 6. — Auch *Walter Vieweg* sagt in seinem Aufsatze „Über die chemische Industrie organischer Produkte in den Vereinigten Staaten". (Nach den Berichten des V. Internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903.) Chemische Zeitschrift 3 (1904) auf S. 418:

„Kürzlich ist ein Prozess ausgearbeitet worden, nach welchem Holzcellulose in xanthogensaures Natriumsalz oder Viskose verwandelt wird. Viskose lässt sich leicht in das Cellulosehydrat und dieses in das Nitrat verwandeln. Da Lumpen oder Baumwolle 15 bis 22 Cent pro Pfund kosten, das Hydrat der Holzcellulose aber nur 6—7 Cent, so wird der Weg über Viskose eine Zukunft haben. Die Viskose selbst als plastisches Celluloseprodukt wird dann allgemeinere Verbreitung finden, wenn Films und Platten aus Viskose auf den Markt kommen, die nach der Methode von *C. A. Stearn* bereitet werden. In der Landsdowne (Pennsylvanien) wird von der *General Artificial Silk Company* eine solche Fabrik eingerichtet."

[5]) *Luck* und *Cross* Journ. Soc. Chem. Ind. 19 (1900), 642 Konf. Ref Chem. Centralbl. 1900, II, 698.

oder nichtfaserige Nitrocellulose aus Viskose gewonnen werden kann. (Die Vorteile der strukturlosen Cellulose liegen in ihrer grösseren Dichte.)

Bekanntlich spielt bei der Herstellung von Kunstseide, also in diesem speziellen Falle von Viskoseseide, der mechanisch-technologische Teil eine bedeutende Rolle. Ich unterlasse es jedoch, hierauf einzugehen, da auch sonst in dieser Monographie dieser Teil nur wenig berücksichtigt wurde, und die Werke von *Silbermann*, *Süvern* u. a. sich damit eingehend beschäftigen.

Zur Herstellung von Fäden und Häutchen dienende Viskose muss durchaus frei von darin verteilter Luft und gelöstem Schwefelkohlenstoff sein, denn beim Spinnen der Viskose reisst z. B. der Faden am Rande der Spinndüse beim Austritt von Luft- oder Gasblasen im Fixierbad ab. Man hat die Luft und den Schwefelkohlenstoff durch Saugwirkung einer Luftpumpe entfernt, jedoch infolge der zähen Beschaffenheit der Viskose das Ziel nur unvollständig erreicht. Verteilt man aber die Viskose in sehr dünner Schicht und unterwirft man sie dann noch einer Durchknetung, so lässt sich die gesamte eingeschlossene Luft und der Schwefelkohlenstoff durch Luftpumpe heraussaugen. Das den Gegenstand dieser Erfindung bildende Verfahren bezw. der hierzu dienende Apparat wurde in verschiedenen Staaten patentiert.[1])

Die verschiedenen Verfahren zum Verspinnen, Spinnvorrichtungen usw., gelten meistens für „Celluloselösungen im allgemeinen“ und wurden auch aus diesem Grunde hier nicht wiedergegeben.[2]) Aus dem im Anhange angeführten Patentverzeichnisse sind insbesondere die Verfahren von *Ch. F. Topham*, *R. W. Strehlenert*, *E. Thiele* und der *Société française de la Viscose* hervorzuheben.

Nur ein von *E. Thiele* herrührendes Verfahren zum Verspinnen von wässerigen Celluloselösungen, welches auch in chemischer Beziehung interessant ist, gebe ich hier kurz wieder. Hochkonzentrierte Celluloselösungen (in Kupferoxydammoniak, Chlorzink, auch Viskoselösungen) lässt *Thiele*[3]) durch ver-

---

[1]) Das den Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren besteht darin, die Einwirkung des Vakuums auf die Viskose in einem konisch ausgebildeten Behälter vorzunehmen, der mit einem drehbaren Kegel und knetend wirkenden Spatel ausgestattet ist. — Vergl. auch S. 44 Fussnote 1 und das Patentverzeichnis im Anhange.

[2]) Vergl. z. B. D. R.-P. No. 90208, 101844, 102573, 111248, 111333, 125392 und 139899.

[3]) Vergl. *Süvern*, Chem. Zeitschrift 2 (1902/03) 540. — Das Verfahren wird geschützt durch D. R.-P. No. 154507 vom 20. Januar

hältnismässig weite Öffnungen ($^1/_2$—$^1/_5$ mm Durchmesser) in Flüssigkeiten austreten, die die Cellulose nur langsam abscheiden. Für ammoniakreiche Lösungen nimmt man z. B. heisses Wasser und Essig- und andere Aether, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und ähnliche Flüssigkeiten, die nicht ganz unlöslich in Wasser sind. Flüssigkeiten, die selbst nicht fällend wirken, werden unter Zusatz von Fetten oder Ölen und Oleïn, Ligroin unter Zusatz von Aether, Alkohol und dergl.; Wasser unter Zusatz von Aether, Alkohol, Glyzerin, Salzen und Säuren verwendet. Bei ammoniakalischen Celluloselösungen wirken warmes Wasser und verdünnte Säuren noch zu schnell, man muss da kaltes Wasser (10 bis 20° C.) mit etwas Ammoniak verwenden. Die Fällung des Fadens muss sich allmählich vollziehen, zum Abziehen der Fäden kann eine mechanische Vorrichtung oder auch die Schwere der Fäden benutzt werden. Nachdem der Faden das langsam fällende Medium passiert hat und darin zu der gewünschten Feinheit ausgezogen worden ist, geht er durch eine rasch fällende Flüssigkeit. Das Strecken der Fäden kann auch dadurch bewirkt werden, dass der Fällflüssigkeit eine rasche Bewegung in der Richtung der austretenden Fäden erteilt wird.

Ein sehr beachtenswertes Produkt ist das künstliche Rosshaar der *Vereinigten Kunstseidefabriken-Akt.-Ges.* in Frankfurt a. M. (D. R.-Pat. No. 125309, Kl. 29b, vom 7. August 1900), welches in der Weise hergestellt wird, dass man den Faden in zwei oder mehr entsprechend dünne Fäden teilt, die man sofort bezw. unmittelbar nach dem Austreten aus dem Spinnröhrchen in eine Erstarrungsflüssigkeit oder die äussere Luft zu einem Faden zusammenlaufen lässt. Diese Vereinigung muss so kurze Zeit nach dem Austritt aus dem Spinnröhrchen geschehen, dass die einzelnen Fäden noch die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig so zu verschmelzen, dass sie einen vollständig geschlossenen, dicken rosshaarähnlichen Faden bilden. Dieser Faden wird in bekannter Weise weiterbehandelt, gefärbt usw. und eignet sich seiner unbegrenzten Länge wegen besonders zum Verweben in der Textilindustrie. (Vergl. Anhang S. XXXVIII.)

Dass dieses Verfahren technisch ausgeführt wird, sieht man nach *Süvern*[1]), bei der Untersuchung des künstlichen Rosshaarfadens, wo man deutlich erkennt, dass der Faden z. B. zu drei

1901 ab (erteilt 1904) und D. R.-P. No. 157157 vom 9. März 1901 (Zus.-P.); Amerik. P. No. 710819; Brit. P. No. 8083/1902; Franz. P. No. 320446; Belg. P. No. 162701 u. a. m.

[1]) *Süvern,* Chemische Zeitschrift I (1901/02), 412.

Einzelfäden zusammengeschmolzen ist. Um künstliche Fäden auch als Ersatz für Menschenhaar anwenden zu können, muss ihm sein hoher, für diesen Zweck störender Glanz genommen werden, was nach *Frericks* (D. R.-P. No. 137461 vom 21. September 1901) durch Behandlung mit nicht trocknendem Öl und einem feinen, indifferenten, geschmeidigen Pulver erreicht wird.

Bei einem weiteren Verfahren[1]) der *Kunstseide-Fabriken-Akt.-Ges.* Frankfurt a. M. wird ein fertiger Faden aus Baumwolle, Ramie, Cellulose, künstlicher Seide, Viskose, Nitrocellulose oder dergl. von einer dem Pferdehaar entsprechenden Dicke durch ein entsprechendes bekanntes Lösungsmittel des Fadenmaterials gezogen. So eignet sich z. B. für Fäden aus Baumwolle, Ramie, Cellulose, künstliche Seide oder Viskose besonders eine, so viel Kupferoxyd als möglich enthaltende Lösung von Kupferoxydammoniak, oder eine konzentrierte wässerige Lösung von Chlorzink oder Schwefelsäure von 1,4 spez. Gewicht; für Fäden aus Nitrocellulose Aetheralkohol.

Die Dauer des Hindurchziehens des Fadens durch das Lösungsmittel hängt von dem Grade der Einwirkung des Lösungsmittels auf den Faden ab und ist sehr wechselnd. Zeigt der Faden bei dem Austritt aus dem Lösungsmittel die genügende Durchdringung und Ineinanderschmelzung der Fasern, so wird er sogleich durch eine der bekannten Erstarrungsflüssigkeiten gezogen, um eine weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten. Diese Erstarrungsflüssigkeit ist bei Anwendung von Kupferoxydammoniak als Lösungsmittel eine Säure, bei Chlorzink Alkohol, bei Schwefelsäure Wasser, bei Verwendung von Nitrocellulose und Aetheralkohol genügt schon das blosse Aussetzen an die Luft oder auch das Durchziehen des Fadens durch Wasser. Durch das Hindurchziehen des Fadens wird ein nahezu vollständiges Auflösen der Einzelfaser des Fadens durch das Lösungsmittel bewirkt, welches jedoch nur so weit geht, dass die innere Form des Gesamtfadens wohl verschwindet, die äussere Fadenform jedoch erhalten bleibt. Das künstliche Rosshaar kommt auch entglänzt in den Handel. Die genannte Firma bringt auch zur Herstellung von Perücken ein Surrogat für Menschenhaar in den Handel [2]) (Vergl. Anhang S. XL.)

Gelegentlich des Referates eines Vortrages von *K. Süvern* (vergl. Anhang), welcher diese Verfahren eingehend besprochen

---

[1]) D. R.-P. No. 129420, Kl. 29b vom 2. Okt. 1900.

[2]) *Lehnes* Farb.-Ztg. 1902, S. 2; conf. *Süverns* Referat.

hat, macht der Referent E. E. B., Zeitschr. f. Farben und Textilchemie 2 (1903) 307 folgende Bemerkungen:

„Das von den *Vereinigten Kunstseidefabriken-Akt.-Ges.* in Frankfurt a. M. angewandte Prinzip der Erzeugung eines starken Fadens durch Verkleben mehrerer feinerer Fasern ist ein sehr vielversprechendes. Die Verwendung künstlicher Fasern als Ersatz für Rosshaar oder Menschenhaar ist hierdurch überhaupt erst ermöglicht, denn eine in dem Durchmesser dieser natürlichen Fasern hergestellte künstliche Faser ist viel zu hart und spröde, um als Ersatz für die Naturprodukte dienen zu können. Erst die durch Zusammenkleben mehrerer dünner Fasern hergestellte dickere Faser besitzt die richtige Elastizität.

Die Verminderung des Glanzes bei Herstellung der Haarimitationen dürfte im allgemeinen keine so grossen Schwierigkeiten bereiten, da teilweise schon bei der Verklebung der Fasern deren Glanz herabgedrückt wird."

Bezüglich der mannigfachen Verwendungsart der Viskoseseide — wie überhaupt der Kunstseide —, welche ja bekanntlich an Glanz die natürliche Seide übertrifft, sagt *Müller* in seinem a. a. O. erwähnten Vortrage:

„Viele glaubten, Kunstseide könne nur zu untergeordneten Zwecken Verwendung finden. Die Erfahrung hat das Gegenteil gelehrt, denn die künstliche Seide hat weit höheren Glanz und lässt sich vorzüglich färben. Nicht nur zu Litzen und Posamenten, sondern auch zu feinsten, gestickten Seidengeweben wird Kunstseide verwandt.

Kunstseide hat sich auch zum Stricken von Strümpfen für Gasglühlicht bewährt. Die Thoriumsalze werden der Kunstseidenlösung zugemischt."

In den verschiedenen Patenten zur Herstellung der Kunstseide wird auf diese besondere Verwendungsart hingewiesen. Auch *Ahrens*, *Süvern* und viele andere Fachmänner weisen auf die mannigfaltige Verwendungsart der Kunstseide hin.

Bei der grossen technischen Bedeutung der Kunstseide[1]) ist es wohl leicht erklärlich, dass die Fortschritte auf diesem Gebiete von verschiedener Seite verzeichnet werden, und ich möchte nicht verfehlen, um die hier nur kursorisch angeführten Daten zu vervollständigen, auf die fortlaufenden Berichte von *Massot*, *Süvern*, *Thiele* u. a., die diesen Gegenstand eingehend behandeln, zu verweisen. (Literaturangaben vergl. im Anhang.)

[1]) Die neuesten Herstellungsverfahren vergl. im Patentverzeichnisse des Anhanges.

Die erste eingehehendere Beschreibung der **Eigenschaften der Viskoseseide** veröffentlichte *J. Westergren* in einer vergleichenden Übersicht über die verschiedenen Kunstseiden (Teknisk Tidskrift 1901); aus dieser Studie sei besonders das Querschnittsbild der Viskoseseide hervorgehoben, welches insofern von dem aller bisher untersuchten Kunstseiden abweicht, als der Querschnitt der gezwirnten Viskosefäden scharfeckige, mosaikartige, ohne Zwischenraum zusammengesetzte Gebilde aufweist.[1])

Strehlenert und *Westergren* hatten mehrere Arten von Natur- und Kunstseide einer Festigkeitsbestimmung unterzogen und dabei u. a. folgende Werte erhalten: [2])

		Absol. Festigkeit in kg pro 1 mm^2 trocken	Absol. Festigkeit in kg pro 1 mm^2 nass
Naturseide	Chemische Seide, nicht aviviert	53,2	46,7
	Französische Rohseide	50,4	40,9
	„ Seide, abgekocht und aviviert	25,5	13,6
	„ Seide, rot gefärbt, beschwert	20,0	15,6
	„ Seide, blauschwarz, 110% Beschwerung	12,1	8,0
	„ Seide, schwarz mit 140% Beschwerung	7,9	6,3
	„ Seide, schwarz mit 500% Beschwerung	2,2	—
Kunstseide	*Chardonnet*, ungefärbt	14,7	1,7
	Lehner, ungefärbt	17,1	4,3
	Strehlenert, ungefärbt	15,9	3,6
	Pauly, ungefärbt	19,1	3,2
	Cross-Stearn, Viskoseseide	11,4	3,5
	Cross-Stearn, Viskoseseide [3])	21,5	—
	Baumwollgarn	11,5	18,6

Wertvolle Beiträge zur Kenntnis der Viskoseseide lieferten *K. Süvern* und *F. Mach.*[4])

Im Folgenden gebe ich die interessanten Versuchsergebnisse

---

[1]) Vergl. *Süvern*, Chem. Zeitschrift 2 (1902/03), 439.

[2]) *Strehlehnert*, Ref. Chem.-Ztg. 25 (1901), 1100.

[3]) Es wurden Viskoseseideproben nach verschiedenen Verfahren hergestellt.

[4]) *K. Süvern* und *F. Mach*, Lehnes Färber-Ztg. 14 (1903), 54. (Vergl. auch S. 103.)

dieser Forscher wieder, wobei ich auf die bereits an anderer Stelle hervorgehobene geringe Menge an Versuchsmaterial erinnere. Es wurden zwei verschieden hergestellte Viskoseseiden untersucht und die Resultate stimmten untereinander überein.

Die ungebleichte Viskoseseide verlor beim Trocknen im Wassertrockenschrank bei 98° 11,44 Proz., die gebleichte Seide 11,0 Proz., entsprechend einem Trockensubstanzgehalt von 88,56 bezw. 89 Proz.

Beim Stehen an der Luft (Laboratoriumsraum) wurde von den Seiden in Prozenten der ursprünglichen Substanz bezw. in Prozenten der Trockensubstanz wieder aufgenommen (im offenen Wägegläschen):

	I		II	
Nach 1 Stunde . . .	0,64	0,72	0,72	0,81
„ 2 Stunden . .	1,40	1,58	1,64	1,84
„ 4 „ . .	2,50	2,82	2,82	3,17
„ 6 „ . .	3,58	4,04	4,02	4,51
„ 1 Tage . . .	7,88	8,90	8,04	9,03
„ 2 Tagen . . .	9,8	11,05	9,60	10,78
„ 3 „ . . .	9,98	11,27	9,70	10,90
„ 5 „ . . .	9,68	10,93	9,28	10,43
„ 7 „ . . .	8,08	9,12	7,76	8,72
„ 8 „ . . .	7,76	8,76	7,44	8,36
„ 9 „ . . .	8,16	9,21	7,84	8,81

Die Viskoseseide besitzt danach ein recht grosses Wasseranziehungsvermögen, da zeitweilig bis zu 87 bezw. 88 Proz. des ursprünglichen Wassergehaltes wieder aufgenommen wird.

Die beträchtlichen Schwankungen des Feuchtigkeitsgehaltes sind jedenfalls von der Feuchtigkeit der umgebenden Luft abhängig.

Der Aschengehalt der ungebleichten Seide betrug 0,46 Proz., der der gebleichten 0,58 Proz., war also etwas höher. Die wässerige Lösung reagierte alkalisch. Die qualitative Prüfung der Asche ergab bei der ungebleichten eine schwache Reaktion auf Chlor, desgleichen auf Schwefelsäure; Eisen und Aluminium waren nur in Spuren, Kalk dagegen reichlicher vorhanden.

Die Asche der gebleichten Seide enthielt entschieden mehr Chlor als die der ungebleichten, dagegen liess sich Schwefelsäure nicht nachweisen, Eisen, Aluminium und Kalk waren nur in geringen Mengen vorhanden.

Eine Prüfung auf Anwesenheit von Schwefel, dessen Vorhandensein nach dem Herstellungsverfahren erklärlich gewesen wäre, fiel bei beiden Seiden negativ aus.

Beide Seiden verhielten sich, wie bereits bemerkt, vollständig gleich, so dass die Schilderung des Verhaltens zusammengestellt werden kann.

Höchst konzentrierte Kalilauge wirkte auf die Seiden auch beim Kochen, abgesehen von einer mässigen Quellung, nicht ein. Ebenso wurden sie von einer 40prozentigen Kalilauge auch beim allmählichen Erhitzen auf höhere Temperatur (bis 160°) nicht merklich angegriffen.

Chlorzinklösung (60 g in 100 ccm Wasser gelöst) zeigte in der Kälte keine Einwirkung. Beim Erhitzen der Lösung in einem Bade von konzentrierter Schwefelsäure fing die Flüssigkeit bei 112° zu sieden an. Bei 130° waren beide Seiden noch ungelöst, die gebleichte Seide löste sich bei 145°, die ungebleichte bei 147° klar auf.

Konzentrierte Kupferoxydammoniaklösung (mit Natronlauge gefälltes, bis zum Aufhören der Schwefelsäurereaktion gewaschenes feuchtes Kupferhydroxyd wurde mit wenig konzentriertem Ammoniak [27prozentig] überzogen und die von dem nicht vollständig gelösten kupferhydroxyd dekantierte Lösung verwendet) löste beide Seiden schon in der Kälte ohne Rückstand auf. Eine schwach verdünnte Lösung des Reagens wirkte dagegen nicht mehr lösend, doch liess sich unter dem Mikroskop starke Quellung und oberflächliche Angegriffenheit erkennen. Reine, entfettete Baumwollenwatte zeigte ein ganz ähnliches Verhalten.[1])

Eine konzentrierte Lösung von Nickelhydroxyd in konzentriertem Ammoniak, die in derselben Weise wie die vorige hergestellt wurde, löste dagegen die Seiden nicht auf.

Alkalische Kupferglycerinlösung (10 g Kupfersulfat, 100 ccm Wasser, 5 g Glycerin und soviel 40prozentige Kalilauge, dass der entstehende Niederschlag gelöst wurde) rief, abgesehen von einer geringen Quellung, auch beim Kochen keine Veränderung hervor. Fehlingsche Lösung griff die Seide ebenfalls nicht an.

Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) löst die Seiden bei beginnendem Sieden klar auf.

20prozentige Chromsäurelösung löst nach einigem Kochen klar auf, wobei die Lösung sich dunkler färbt.

4prozentige Chromsäurelösung löst auch nach längerem Kochen

---

[1]) Nach *Süvern* und *Mach* ist es vielleicht hierauf zurückzuführen, dass *Passon* (siehe *Süvern*, Die künstliche Seide 1900, 118 und 122/123) die von ihm untersuchten Kunstseiden mit dem Reagens nicht zur Lösung brachte.

nicht auf, die Seiden waren jedoch ziemlich stark angegriffen und liessen sich leicht zerdrücken und zerreissen.

Millons Reagens bewirkte auch beim Kochen keine Veränderung.

Durch Jodjodkaliumlösung wurde die Seide bräunlich mit einem Stich ins Violette gefärbt. Die Färbung liess sich leicht auswaschen.

Eine Lösung von Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure verursachte nur eine schwache Gelbfärbung.

Bei $1^{1}/_{2}$ stündigem Erhitzen auf 195—200° nahmen die Seiden eine nicht sehr dunkle Braunfärbung an. Die Festigkeit des Fadens hatte sehr gelitten.

Vergleicht man das Verhalten der anderen Kunstseiden gegen chemische Agentien, wie dies *Süvern* und *Passon* (in *Süverns* Werk „Die künstliche Seide". 1900, S. 110 u. ff.) beschrieben haben, mit dem eben geschilderten der Viskoseseide, so muss man den Angaben von *Süvern* und *Mach*, dass die chemische Untersuchung eine Unterscheidung der Viskoseseide von den anderen Kunstseiden, besonders von den mittelst einer Lösung von Cellulose in Kupferoxydammoniak hergestellten Glanzstoff kaum ermögliche, zustimmen.

Ein vorzügliches Mittel, Viskoseseide von den anderen Kunstseiden zu unterscheiden, bietet die mikroskopische Untersuchung.

Betrachtet man Viskoseseide bei der mässigen Vergrösserung in der Aufsicht, so ist das Bild nicht sehr von dem der übrigen Kunstseiden verschieden; sehr charakteristisch ist aber das Querschnittsbild.

Viskoseseide ist die einzige der bisher dargestellten Kunstseiden, deren Fäden im Querschnitt scharfeckige Formen erkennen lassen. Besonders bei den gezwirnten Fäden ist dies gut sichtbar, da sind die einzelnen Fäden pflastersteinartig ohne Zwischenraum aneinandergelegt, so dass man ausserordentlich charakteristische Bilder erhält.[1])

Der Querschnitt der Viskoseseiden zeigt somit im Gegensatz zu den der analogen Produkte pflastersteinartige Gebilde.

Süvern hat die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung am Fünften internationalen Kongress für Chemie zunächst mitgeteilt. Gelegentlich eines Referates des Vortrages von *Süvern* in

---

[1]) *Süvern* und *Mach* stellen für die nächste Zeit auch Färbeversuche in Aussicht, die sie wegen Mangel an Untersuchungsmaterial nicht weiter ausführen konnten.

der Zeitschrift für Farben- und Textilchemie macht der Referent (E. E. B.) folgende interessante Anmerkung: [1]).

„Die von *Süvern* beobachteten eigentümlichen, scharfeckigen, pflastersteinartigen Gebilde, welche die Viskoseseide im Querschnitt zeigt, beruhen auf der besonderen Herstellungsart dieser Kunstseide. Diese wird der Hauptsache nach in den Patentschriften von *Stearn* 108511 und *Topham* 125947 und Öster. Pat. v. 27. Dezember 1900 niedergelegten Prinzipien ausgeführt.

Die aus einem brauseartigen Mundstück austretenden Viskosestrahlen werden in Chlorammoniumlösung ausgespritzt und zum Erstarren gebracht. Die auf diese Weise aus der Viskose gefällte Cellulose — nach *Stearn* ein Celluloseester der Cellulosexanthogensäure — ist nun im Gegensatz zu der mit Kochsalzlösung regenerierten Cellulose, eine zwar nicht klebrige, aber doch im gewissen Sinne weiche, plastische Masse, welche erst durch Behandlung mit kochendem Wasser und Dampf zum vollständigen Erstarren gebracht wird.

Bevor diese Behandlung jedoch vorgenommen wird, erhält das Faserbündel erst eine Zwirnung, und die Einwirkung des Dampfes lässt man dann unter Spannung der Fäden vor sich gehen. Die hierbei stattfindende gegenseitige Pressung der einzelnen Fasern führt dann naturgemäss zu den „pflastersteinartigen Gebilden".

Vor kurzem hat *W. Massot* in Fortsetzung seiner bekannten und wertvollen Untersuchungen der verschiedenen Handelskunstseiden [2]) die mikroskopischen und chemischen Eigenschaften der Viskoseseide einer eingehenden Besprechung unterzogen. In dieser Arbeit, welche den Titel „Beiträge zur mikroskopischen Kenntnis neuer Textilfaserstoffe. I. Viskoseseide" [3]) führt, wird an der Hand einer Reihe mikrophotographischer Aufnahmen das Aussehen der Viskoseseide unter dem Mikroskop unter verschiedenen Bedingungen (so z. B. das mikroskopische Bild, betrachtet in Wasser und in Glyzerin als Einbettungsflüssigkeit, bei 75-, 210-, 380- und 600-facher, bezw. bei 75-, 115-, 210-, 380- und 600facher Vergrösserung) eingehend dargelegt, namentlich im Hinblick auf die mikroskopische Beschaffenheit der übrigen Kunstseiden. Auch *Massot* fand, dass sich die Viskoseseide mikroskopisch durch ihr

---

[1]) Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2 (19), 306.

[2]) *W. Massot*, „Mikroskopische Betrachtungen und Reaktionen zur Unterscheidung von Textilfasern mit Seidenglanz". Leipz. Monatsschrift f. Textilind. 17 (1902), 759, 832; 18 (1903), 4, 155 u. 299.

[3]) *Derselbe*, daselbst 20 (1905), 100 u. 131; vgl. auch das Autoreferat über diese Arbeit. Zeitschr. f. angew. Chem. 18 (1905), 1987.

eigentümlich kantiges Aussehen von den übrigen Kunstseiden leicht unterscheiden lässt. Sie besitzt ebenso wie alle anderen Kunstseiden dieser Art die Quellbarkeit in Wasser, welche nach *Massot* den Umfang der Faser bis zu 45 Proz. vergrössern kann. Der Mittelwert für die allgemeine Durchschnittsbreite der normalen Faser beträgt rund 31 μ.

Bei Betrachtung der Viskoseseide im polarisierten Lichte unter gekreuzten Nickols bei 75facher Vergrösserung gewahrt man als Grundfarbe ein helles, glänzendes Gelb, welches nach Orange bis Rot zeigt. Neben solchen nahezu, einheitlich gefärbten Fasern zeigen sich aber auch solche, welche der Länge nach farbenstreifig, rot und gelb, blau und rotviolett erscheinen. Den Schluss der inhalts- und lehrreichen Abhandlung bildet eine Besprechung des Verhaltens der Viskose und anderer Kunstseiden bei der Einwirkung chemischer Agentien (kalt gesättigte Kalilauge, alkalische Kupferglyzerinlösung, 10prozentige Natronlauge und einige Tropfen Fehlingsche Lösung, Kupferoxydammoniak, ammoniakalische Nickelhydroxydlösung, 20prozentige Chromsäurelösung, Diphenylamin und konzentrierte Schwefelsäure, Pikrinsäurelösung und eine 1prozentige Jodlösung) unter bestimmten Bedingungen (Temperatur, Zeit). Die von *Massot* erhaltenen Versuchsergebnisse wurden von diesem in übersichtlicher Weise tabellarisch gesichtet[1]); dieselben stimmen mit denen von *Süvern* und *Mach* bezw. *Süvern* und *Passon* gut überein, und auch *Massot* kommt zum Schlusse, dass in chemischer Beziehung wesentliche Abweichungen von den übrigen Handelskunstseiden nicht bestehen.

Bevor ich nun dieses Kapitel schliesse, möchte ich noch auf die S. 101, gelegentlich der Besprechung der Anwendung der Viskose in der Appretur, angedeutete Verwendungsart derselben zum **Schlichten** von Garnen zurückkommen und erwähnen, dass insbesondere in letzterer Zeit diesbezüglich viele Vorschläge gemacht wurden.

Nach einem von *A. Fielding*[2]) empfohlenen Verfahren kann

---

[1]) Vergl. auch *Massots* „Tabellarische Übersicht des Verhaltens von Kunstseiden, Maulbeerseiden, Tussah- und Muschelseide bei der Einwirkung chemischer Reagentien“. Leipz. Monatschr. f. Textilind. 18 (1903), 300; und ferner: *K Hassak*, „Über Herstellung und Eigenschaften der künstlichen Seiden“. Österr. Chem.-Ztg. 3 (1901), 1; *Derselbe*, „Beiträge zur Kenntnis der künstlichen Seide“. Daselbst S. 235, 267 und 297. *M. Jamieson*, „Chemische Untersuchung von Textilmaterialien“. Textile Colorist 1902, 289; Referat Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie 2 (1903). 85 u. a.

[2]) *A. Fielding*, Brit. Pat. 20398/1901; Amer. Pat. 708760/1902

auch bereits gefärbte Cellulose oder Abfall von Zeugen zur Herstellung von Viskose verwendet werden (vgl. S. 38). Die so erzeugte Viskose kann als Farb- oder Füllmaterial, oder als Füllmaterial zum Schlichten von bereits gefärbten Garnen oder Geweben Verwendung finden. Der Schlichtprozess kann ausgeführt werden, indem man eine bekannte Methode zum Auftragen verwendet, z. B. Mangeln, und dann die Waren schnell trocknet, indem man sie durch eine erhitzte Kammer und durch eine Büchse mit Dampfdruck führt; man kann auch einen Dampfzylinder anwenden. Durch dieses Verfahren wird die Anwendung eines Kochsalzbades zur Fixierung der Viskose entbehrlich gemacht. Ferner wurde in neuester Zeit ein Schlichtverfahren, welches in einer Passage der betreffenden Ware durch Wasser, Viskose, Ammoniumsalzlösung, 20 Proz. Kochsalzlösung und 3 Proz. Salzsäure besteht, empfohlen.[1]) Die Viskoseschlichte hält das Bleichen und Färben aus und soll den Glanz der Färbungen erhöhen. Ferner soll die Viskose Griff und Aussehen verleihen, welches dem tierischen Stoffe ähnlich ist[2]), und soll es gestatten, die Baumwollstoffe mit den feinsten Gauffragen zu versehen.

Bestreicht man Gewebe auf einer oder beiden Seiten mit Viskose, so werden die Flächen **wasserdicht** (vgl. S. 101). Solche Erzeugnisse können, da sie sich gut prägen lassen, als Ledderersatz oder zu anderen gewerblichen Zwecken Verwendung finden und kommen wir im nächsten Abschnitt hierauf zurück.

Wie aus vorhergehenden Mitteilungen ersichtlich ist, besitzt die Viskose besonders günstige Eigenschaften, um gerade auf textilindustriellem Gebiete verwertet zu werden, und spielen ja, wie bereits mehrfach hervorgehoben wurde, ganz andere Gründe mit, die eine solche Verwertung restringieren. (Vergl. im Anhang Quellenangaben.)

---

u. a. m. Die von demselben Erfinder vorgeschlagene Fixierung von Viskose auf Geweben (vgl. S. 94) bietet, wie bereits bemerkt, nur Bekanntes.

[1]) Leipz. Färber-Ztg. 54 (1905), 402; konf. *Massots* Referat, Zeitschrift f. angew. Chemie 18 (1905), 1990.

[2]) Im Anschluss hieran sei bemerkt, dass *Ch Woltereck* (Brit. Pat. No. 3898 vom 16. Februar 1898) bereits im Jahre 1898 empfohlen hat, Baumwolle oder andere Fäden mit einer Celluloselösung (auch Viskose) zu tränken und dann durch verdünnte Säuren oder reduzierende Metallsalze Cellulose auf dem ursprünglichen Faden als feine Schicht niederzuschlagen, welche dem Faden das Aussehen und in gewissen Beziehungen die Eigenschaften der natürlichen Seide verleiht.

c) Sonstige Anwendungen der Viskose.

Von anderen Verwendungsarten der Viskose wollen wir die in der **Papierfabrikation** kurz besprechen. In der Papierfabrikation kann Viskose als Ersatz eines Teiles des Harzleimes dienen und wird durch Mischung von Papier- oder Papiermasse mit Viskose die Festigkeit des Produktes erhöht.

Nach *Little* ist eine einprozentige, mit schwefliger Säure entfärbte Viskose ein ausgezeichneter Leimersatz und als solcher kann er zum Kleben von Papier und Stroh mit Erfolg benutzt werden. *Fielding* empfiehlt (Amer. P. No. 708760 vom 9. September 1902), Viskose mit einer Lösung von Natrium- oder Aluminiumbisulfit zu mischen, um die Viskose zu entfärben, und dieses Gemisch dem Papierbrei hinzuzusetzen.

Nach *Beadle, Lefévre* und anderen genügt eine Menge Viskose, die ungefähr 2—3 Proz. Cellulose enthält, um nach dem Trocknen die Festigkeit des Papieres um 30—50 Proz. zu erhöhen. Man setzt die Viskose der Masse im Holländer zu und fällt sie aus durch Zusatz von Metallsalzen am besten Zinksulfat.[1]

---

[1]) Zinksulfat wird zusammen mit Viskose bei der Maschinenleimung von Papier verwendet, um die gelöste Viskose zu zersetzen und Cellulose unlöslich in der Papierfaser abzuscheiden. Die Vorteile einer solchen Verwendung von Zinksalzen sind zweierlei Art:

1. wird dadurch die Abscheidung von Schwefelkohlenstoff, und damit die Entfernung von Schwefel aus der Papiermasse begünstigt, und
2. wird der Schwefel, der sich in der Form von Sulfid abscheidet, in farbloses, beständiges Schwefelzink übergeführt und damit unschädlich gemacht.

Magnesiumsulfat kann in gleicher Weise wie Zinksulfat verwendet werden, aber seine Wirkung ist eine andere. Die Magnesium-Verbindung ist löslich in Wasser, man kann daher diese direkt der Viskose beimengen, ohne dass eine Fällung von Cellulose eintritt, andererseits aber ist das entstandene Magnesiumsalz sehr unbeständig, es findet daher die Zersetzung magnesiumhaltiger Viskoselösungen sehr rasch statt. Auch in dieser Lösung wird Schwefelkohlenstoff abgeschieden, aber in geringerer Menge als bei der Verwendung von Zink. Die anderen Schwefelverbindungen werden durch die Luft oxydiert, welche bei der Bearbeitung der Masse im Holländer derselben einverleibt wird. Sie gehen dadurch in löslichen Zustand über und fliessen mit dem Topfwasser des Papierbreies fort.

Ammoniumsalze bewirken einen Ersatz des Natriums der Viskose durch Ammonium und beschleunigen ebenfalls die Zersetzung. Sie können daher ebenfalls in der Maschinenleimung des Papiers Verwendung finden.

Die Cellulose umhüllt die einzelnen Fäserchen und hält das Wasser länger, während der Zerkleinerung und Durcheinandermischung fest. Die Gegenwart der gelatinösen Masse zur Zeit der Passage zwischen den Walzen vermehrt die Festigkeit des Papieres bis zu 80 Proz. Vor allem grobe und Packpapiere können mit Vorteil mit Viskose geleimt werden.

Papierstoffe, die mit Viskose geleimt, also deren Fasern mit amorphem Zellstoff überzogen sind, zeigen (vergl. Papier-Ztg. 22 (1897), 2511) erhöhte Schmierigkeit, sie halten auf dem Metalltuch das Wasser kräftig zurück, wodurch gute Verfilzung ermöglicht wird. Auch unter den Pressen wirkt die zementartige Grundmasse des amorphen Zellstoffes günstig, und das Schrumpfen des Zellstoffhydrates beim Trocknen begünstigt die Entstehung einer dichten, geschlossenen Papierbahn.[1])

Durch Leimen mit Viskose wird die Reissfestigkeit des Papieres um 20—30 Proz. erhöht. Nähere Daten über die beim Leimen mittelst Viskose erzielte Festigkeit (Reisslänge und Dehnung) sind auf Grund vorgenommener Versuche der Charlottenburger mechan.-techn. Versuchsanstalt (Königl. Materialprüfungsamt) bezw. verschiedener Papierfabriken von *Beadle*, *Ferenczi*, *Thomas*

Die in solchen Lösungen auftretenden Reaktionen sind kompliziert. Man beobachtet das Entweichen von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, wodurch die Alkalinität des Papierstoffes herabgesetzt wird. Es ergibt sich daraus eine Ersparnis an Alaun, den man zusetzen muss, um die Masse in den leicht sauren Zustand zu bringen, in welchem sie behufs Zuführung zur Papiermaschine sich befinden muss.

Auch hier beruht die Entfernung der gleichzeitig entstehenden Sulfide auf der Überführung in lösliche Verbindungen durch den Sauerstoff der Luft.

Die Mengen, in welchen die genannten Salze zuzusetzen sind, sind diejenigen einfacher Molekularverhältnisse.

Demnach erfordern:

100 Teile 10%iger Viskose, welche 5 Teile Natriumhydroxyd enthalten;
18 Teile kristallisiertes Zinksulfat ($ZnSO_4$, $7H_2O$), oder
18 Teile kristallisiertes Magnesiumsulfat ($MgSO_4$, $7H_2O$) oder
9 Teile Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$.

[1]) Aehnliche Wirkungen werden auch durch andere Zusätze erzielt: am üblichsten von diesen ist Stärke, ferner Caseïn, Tierleim, die durch passende Mittel gefällt oder unlöslich gemacht werden. Auch die leimende Wirkung der Tonerde rührt zum Teil von der kolloiden (leimartigen formlosen) Beschaffenheit ihres Oxydes her ($Al_2(OH)_6$), welches aus der Lösung schwefelsaurer Tonerde durch Zusatz starker alkalischer Oxyde gefällt wird. Auch beim Leimen der Papieroberfläche mittelst tierischen Leimes wird das Papier mit einer gleichmässigen Schicht kolloidaler Masse überzogen.

und anderen veröffentlicht worden.[1]) (Vergl. die im Anhange zitierten Quellen.

Fr. Arledter[2]) führt dagegen an, dass „auf Grund der in diversen ausserkontinentalen Fabriken probeweise durch Viskose als Papierleim gemachten Erfahrungen, dass Papier mit Viskose allein sich nicht leimen lässt, da diese, in dem Papierstoff ausgefällt, nichts anderes als fein verteilter Zellstoff ist, welcher die Zwischenräume der Fasern wohl ausfüllt, jedoch das Papier nicht tintenfest macht". Geringe Zusätze von Viskose, etwa im Betrag des üblichen Harz- und Alaunzusatzes, bewirken keine Erhöhung der Reissfestigkeit. Wenn man dem Papier 30—50 Proz. Viskose beimengt, so kann man nicht mehr von Leimung sprechen, auch wird das Papier gänzlich verändert.

Allerdings begünstigt der fein verteilte Zellstoff sehr die Leimung, besonders in Verbindung mit Harz, allein auch bei dieser gleichzeitigen Veränderung ist Harz der eigentlich leimende Körper. Englische und skandinavische Fabriken hatten Gelegenheit, dies zu erproben.

P. Friedländer und *H. Seidel*[3]) teilen gelegentlich ihrer Experimentalstudien „Zur Chemie der Papierleimung" mit, dass die Leimung mittelst Viskose und Zinksulfat, die sehr feste Papiere liefert, aber leicht die Siebe verschmiert, sich wohl wegen dieses Umstandes nicht einzubürgern vermocht hat. Dieser Ansicht schliesst sich *Andès* in seinem im Jahre 1904 erschienenen Werke „Die Harzprodukte" vollinhaltlich an.[4])

In einem in der Zeitschrift der „Papier-Fabrikant" vom Jahre 1903, S. 521, der Monatsausgabe erschienenen Artikel „Verschiedene Leimarten" wird u. a. erwähnt:

„Ziemliche Bedeutung erlangte in den letzten Jahren das Leimen der Papiere und Pappen, Appretieren von Garnen und Stoffen mittelst guter Cellulosepräparate, wie z. B. Viskose und dgl. mehr. Als wetterfeste dauerhafte Anstriche für Pappen, Plakate usw. verwendet man gelöste Cellulose mit Zusätzen von Ölen oder Firnissen. Zum Leimen der Papierfaser im Holländer da-

---

[1]) *Cross* führt die Schmierigkeit des Papierstoffes auf die Anwesenheit von kolloidalem, formlosem Zellstoffhydrat zurück. Solcher entsteht nach seiner Ansicht auch beim langandauernden Mahlen mit stumpfen Messern, worauf die Fabrikation des sogen. Pergamentholz-Papiers beruht.

[2]) *Fr. Arledter* Papier-Ztg. 22 (1897) 3396.

[3]) *P. Friedländer* und *H. Seidel* Mitteilungen des k. k. Technologischen Gewerbe-Museums in Wien 10 (1901) 65.

[4]) Vergl. S. 354 des genannten Werkes.

gegen benutzt man äusserst vorteilhaft die sogenannte Viskoselösung. Es ist dies eine in Schwefelkohlenstoff gelöste Natroncellulose, welche dem Papier ganz ausserordentlich guten Glanz und Festigkeit verleiht. Dieser grossen Vorzüge halber wird Viskose in verschiedenen grösseren Fabriken praktisch und dauernd verwendet. Für kleinere Fabriken dagegen lohnt es sich nicht, da sich die Viskoselösung schon nach kurzer Zeit zersetzt und somit für die kleineren Werke als praktisch unbrauchbar erweisen wird."

Die neuesten Versuche in dieser Richtung rühren von *C. Levy*[1]) her. Auch dieser sagt, dass beim Behandeln von Viskose mit Zinksulfat oder Magnesiumsulfat („Cellulose" in leimartigem Zustand), welche die Faser sehr stark zusammenleimt, wird ihre Widerstandsfähigkeit erheblich vergrössert.

Nach seinen Versuchen liefert jedoch die Anwendung der Viskose beim Leimen im Teig keine guten Resultate, weil die gelbliche Färbung der Viskose bestehen bleibt, wenn auch in geringerem Grade (auch nach ihrer Zersetzung).[2])

Auch zur Appretur von Papieren wird Viskose verwandt; man versieht dieselbe oberflächlich mit der Lösung und zersetzt die letztere durch Erhitzen; dann wird kalandert, die abgeschiedene Cellulose hängt fest an der Oberfläche und verleiht dem Papier ein sehr bemerkenswertes Aussehen und ebensolche Eigenschaften. Derartig behandeltes Papier widersteht kochendem Wasser und lässt sich leicht färben.

Versuche, die Viskose zum Leimen und Appretieren weissen Papieres zu verwenden, ergaben nicht den gewünschten Erfolg.

Es ist somit eine von verschiedener Seite beobachtete Tatsache, dass durch das sogenannte Leimen des Papieres mittelst Viskose dem Papiere eine bedeutende Festigkeit verliehen wird.

Die klebrige Beschaffenheit der Viskose gestattet aber auch, sich desselben unmittelbar als Klebemittel zu bedienen. So können beispielsweise mehrere Bogen Papier unter Anwendung von Viskose untereinander zu einer Platte von grosser Festigkeit vereinigt werden und eventuell zur Herstellung von Bucheinbänden dienen. Nach *Lehner* („Die Kitte und Klebemittel" 1904, S. 123 und 124)

---

[1]) *C. Levy*, „Über die Anwendung einiger Leimsubstanzen in der Papierfabrikation". Annuario Società Chimica Milano 10, 233. Ref. Zeitschr. angew. Chemie 18 (1905) 435.

[2]) Welches Reinigungsverfahren *Levy* verwandt hat, ist aus dem Referat nicht zu ersehen — Hierfür eignet sich bekanntlich am besten technisch-reine Viskose.

verdient die Viskose wegen ihrer ganz besonders als Klebemittel sich eignenden Eigenschaften grosse Beachtung.

Durch Anwendung der bisher bekannten Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder (Lederimitationen) erzielt man Leder-Nachahmungen nur auf der Oberfläche. Unter Zuhilfenahme von Viskose wurde es *Gervaert-Naert*[1]) ermöglicht, **künstliches Leder,** welches auch im Innern eine lederartige Beschaffenheit zeigt, zu erzeugen, dadurch somit einen besseren Ersatz für das natürliche Leder, als es die bisherigen künstlichen Lederarten vermochten, in den Handel zu bringen.

Ein gerauhtes, auf den Oberflächen wollig oder filzähnlich gemachtes Gewebe wird mit einer Lösung von Cellulose-Xanthogenat im Vakuum imprägniert und die Cellulose durch Dampf oder dergl. fixiert, darnach erfolgt eine Imprägnierung mit Lösungen von Kautschuk oder Guttapercha, oder einer Mischung beider abermals im Vakuum. Falls Kautschuk- und Guttaperchalösungen verwendet werden, kann noch ein Zusatz von Dammarharz oder Asphalt gemacht werden.

Bezüglich der Verwendung von Viskose zur Herstellung einer Kautschuk-Emulsion (und über deren Eigenschaften) hat zunächst *C. O. Weber* in der Gummi-Zeitung **14** (1899/1900), 49 u. 65 ausführlich berichtet, und werden dort die Grundlagen des britischen Patentes No. 26695/1896 beschrieben.

Der im Anhange (S. XLIII) vollständig wiedergegebene Inhalt eines neueren von *C. O. Weber* und *A. Cairns*[2]) ausgearbeiteten Verfahrens zur **Erzeugung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Kolloiden** besteht darin, dass konzentrierte Lösungen von Viskose zunächst mit solchen Stoffen, welche sich mit Kautschuk mischen, wie flüssigen, zähflüssigen, halbfesten oder plastischen Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen im rohen, gekochten, geblasenen oder geschwefelten Zustande, tierischen und vegetabilischen Fetten, Cholesterin (Wollfett), Stearin-

---

[1]) D. R.-P. No. 127422 vom 29. September 1900 ab. Ertlg. veröff. im Reichs-Anzeiger vom 18. November 1901. Ausführliche Beschreibung im Anhange S. XLVIII. — Auf die Verwendbarkeit der Viskose — durch Auftragen derselben auf Gewebestoffe, Pressen usw. — zur Herstellung von Buchbinderleder, lederartigen Möbelüberzügen wurde insbesondere von *Lefèvre* (1898 u. 99) und von *Prudhomme* (1902) (vgl. Literaturangaben im Anhange) hingewiesen. Dieser Chagrin- bezw. Maroquinledererersatz soll sich jedoch bisher nicht eingebürgert haben.

[2]) D. R.-P. No. 138511 vom 16. Oktober 1901 ab. Ertlg. veröff. im Reichs-Anzeiger 15. Dezember 1902.

pech, weichen Harzen und harzähnlichen Körpern, wie Pontianac, oder den bei der Reinigung der Guttapercha erhältlichen harzähnlichen Substanzen, Terpenen, ätherischen Ölen oder Balsamen emulgiert werden.

Das von der Continentale Viscose Co., G. m. b. H., im Deutschen Reiche (durch Anmeldung vom 31. Januar 1902 bezw. Erteilung 24. April 1902) geschützte Warenzeichen „Cellosol“ für Cellulose in Lösung in Verbindung mit anderen Produkten als Zusatz in der Kautschuk-, Gummi- und Hartgummifabrikation, (No. 53754) dürfte sich wohl auf hergestellte Produkte nach obengenanntem Verfahren beziehen.

Die aus Viskose erhaltene regenerierte Cellulose bildet mit Fettsäuren sehr leicht Ester. Diese Verbindungen haben wesentlich die Eigenschaften wie die Salpetersäureester der Cellulose, ohne ihre Nachteile zu besitzen. So z. B. unterscheiden sich die ersteren von den letzteren zunächst durch ihren inexplosiblen Charakter.

In der ersten Auflage dieser Monographie wurde den **„Fettsäureestern“** (Celluloseacetat, -butyrat, -palmitat usw.), unter Berücksichtigung, dass die Viskose damals als Grundlage zur Herstellung derselben gedient hat, eine ausführlichere Besprechung, unter besonderer Ausführung des Chemismus des Herstellungsprozesses, gewidmet. Die Fettsäureester und insbesondere das „Cellulosetetracetat“ haben inzwischen allerdings an technischer Bedeutung gewonnen, ihre Herstellungsweise kann jedoch ohne Zuhilfenahme von Viskose auf billigere Weise bewerkstelligt werden, und es erübrigt daher, diese Ester hier besonders zu erörtern.

Durch die Wiedergabe der von *Cross* und *Bevan* ausgearbeiteten Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat und anderen Estern im Anhange dieser Monographie[1]) kann der sich hierfür interessierende Chemiker die empfohlene Arbeitsweise entnehmen.

---

[1]) Den im Anhange auf S. LI—LXII wiedergegebenen Deutschen Reichs-Patenten Nummern 85329, 86368, 105347 und 112817 reihen sich eine grosse Reihe weiterer Verfahren an. Von der grossen Anzahl der Erfinder seien hervorgehoben: *Lederer, Wohl, Little, Walker, Mork, Miles, Boesch, Pierce, Balston, Briggs.* Die Beschreibung der verschiedenen Herstellungsverfahren der Acetate und ähnlicher Ester, der Eigenschaften und Verwendungsweisen derselben bildet heute ein besonderes Kapitel der „Technologie der Cellulose“, und haben sich *Cross* und *Bevan* (konf. Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie 3 [1903], 423) vorbehalten, diesen Gegenstand — insbesondere in wissenschaftlicher Richtung — demnächst eingehend zu behandeln. — Über Celluloseacetatseide berichten insbesondere *Witt* (in seinem mehrfach zitierten Vortrage) und *W. Vieweg,* Chem. Zeitschr 3 (1904), 418.

Der theoretische Teil ist von *C. O. Weber* in der Zeitschrift für angewandte Chemie 1899, S. 5, in sehr übersichtlicher Weise beschrieben worden.

Kritische Bemerkungen zu diesen Verfahren liefert insbesondere *H. Silbermann* auf S. 89 und 90 des zweiten Teiles seines genannten Werkes. (Vergl. S. 7.)

Nicht unerwähnt möchte ich jedoch lassen, dass während *Cross* und seine Mitarbeiter das aus Viskose regenerierte Cellulosehydrat unter bestimmten Umständen esterifizieren, *E. Boesch* (Amer. P. No. 708456) das Alkalimetall des cellulosexanthogensauren Salzes mit einem organischen Säurechlorid in Wechselwirkung bringt und die erhaltene esterifizierte Cellulostxanthogensäure in bekannter Weise zersetzt.

* * *

Die bei der Herausgabe vorliegender Auflage gehegte Absicht, die Monographie mit verschiedenen Musterbeilagen zu versehen, stiess nämlich, wie dies auch seiner Zeit bei der ersten Auflage der Fall war, auf grosse, insbesondere technische Schwierigkeiten, und ich musste daher von derselben Abstand nehmen.

Die Viskose bezw. die aus ihr mittelbar oder unmittelbar dargestellten Produkte kommen noch viel zu wenig in den Handel und ich habe des öfteren erwähnt, dass man eigentlich meistens nur auf Ausstellungen (Paris 1900, St. Louis 1904, Liège 1905), wie auch beeinigen Vorträgen Gelegenheit hatte, die aus Viskose erzeugten Produkte zu besichtigen. Für die allerneueste Zeit trifft das eben Gesagte nicht ganz zu, da ja z. B. „Viskoseseide“ heute ein leicht zugänglicher Handelsartikel geworden ist.

In den verschiedenen Ausstellungsberichten und Referaten von Vorträgen werden die einzelnen zur Ausstellung gelangten Produkte näher gekennzeichnet, und wenn es mir auch diesmal nicht gelungen ist, einige Musterbeilagen „ad oculos“ zu demonstrieren, so soll wenigstens das Demonstationsmaterial eines solchen Vortrages hier verzeichnet werden, gleichzeitig, um insbesondere jenen von mancher Seite gestellten Anfragen, ob überhaupt aus Viskose hergestellte Produkte erzeugt wurden, entgegenzutreten.

Wie aus dem Verzeichnis der über diesen Gegenstand gehaltenen Vorträge im Anhange dieser Monographie ersichtlich ist, ist die Anzahl derselben eine recht grosse.

Durch das ausserordentlich freundliche Entgegenkommen des Herrn Universitätsprofessors Dr. *Felix B. Ahrens*, Breslau, bin ich in der angenehmen Lage, das reichhaltige Demonstrationsmaterial, welches diesem Forscher gelegentlich seines auf der 73. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Aerzte zu Hamburg im Jahre 1901 gehaltenen Vortrages, seitens einer Viskosefabrik zur Verfügung gestellt wurde, an dieser Stelle zu verzeichnen, und ich möchte nicht unterlassen, hierbei dem Herrn Professor *Ahrens*

für seine freundlichen Bemühungen nochmals meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Der Vortrag des Professor Dr. *Ahrens* wurde durch eine Sammlung verschiedener Muster, welche unter Verwendung von Viskose hergestellt wurden, veranschaulicht.

Die Produkte, die als Demonstrationsmaterial dienten, können in zwei Gruppen eingeteilt werden, und zwar:

I. In Fabrikate, zu denen die Viskose behufs Erzielung einer eigenartigen Wirkung verwandt wurde, und

II. in solche Fabrikate, welche direkt aus Viskose hergestellt wurden.

A. Mit Bezug auf die Anwendung der Viskose in der Papierindustrie behufs Erzeugung wesentlich erhöhter Festigkeit und Reissfähigkeit des Papieres gelangten folgende Muster zur Demonstration:

No. 1. Ein Cellulosepapier ohne Viskose und der gleiche Stoff im Holländer mit 1—$1^1/_2$ Proz. Viskose behandelt.

No. 2, Ein Papier lufttrocken mit 2—$2^1/_2$ Proz. Viskose, sogenannte Fibre Leather.

No. 3. Englisches Papier für Patronen, kalandriert und unkalandiert, und

No. 4. Lederpappe, fabriziert aus Cellulose, Leinenabfällen und Tauenden mit 3 Proz. Viskose im Holländer hergestellt.

B. Die Anwendung der Viskose in der Textilindustrie und zwar in Verbindung mit Chinaclay und anderen Pigmenten beim Drucken von Baumwollgeweben, zur Erzielung von besonderer Festigkeit, wurde illustriert durch:

No. 5. Baumwollgewebe mit weissen Druckeffekten, welche einseitig mit Viskose hergestellt wurden.[1])

No. 6. Rohe Baumwollgewebe und dieselben Gewebe mit Viskose appretiert und alsdann gebleicht.

Die Viskose auf Glasplatten oder endlose Rollen aufgetragen und fixiert ergiebt Films (Pellicules, Häutshen). welche beliebig gefärbt werden können und in jeder beliebigen Breite und auch endlos herzustellen sind; dies bildete das Demonstrationsobjekt No. 7.

Diese Films, die reine regenerierte Cellulose, sind absolut öl- und fettdicht und können zu Verpackungszwecken für Tee, Konfekt, Tabak, Öle und Fette Verwendung finden.

Die Films sind nicht absolut wasserdicht zufolge ihrer hygroskopischen Natur, jedoch bedarf es einer sehr langen Zeit, bevor sie Feuchtigkeit durchlassen.

Die Viskose, auf rohe Baumwollgewebe aufgezogen, ergibt ein Fabrikat für Rouleaux, Fussbodenstoffe, Buchleinen (No. 8).

Die Viskose in Verbindung mit Kautschuk ergibt wesentlich bessere Wirkungen bei der Herstellung von wasserdichten Stoffen, in der Kautschukfabrikation, Radreifen usw. als reiner Kautschuk (No. 9).

---

[1]) Die so bedruckten Stoffe können gewaschen, gebleicht, geseift werden, ohne dass der Druckeffekt verloren geht.

Des weiteren lässt sich aus der Viskose ein vorzügliches Türkischrot herstellen, welches das Muster No. 10 bildete.

Viskose, die eine Zeitlang der Einwirkung der Luft überlassen wurde, scheidet sich, wie wir mehrfach erwähnt haben, aus ihrer Mutterlauge aus, wird zu einem festen Körper, der sich entweder allein oder in Vermengung mit anderen billigen Materialien, wie Horn, Ebenholz, Elfenbein verarbeiten und drehen lässt.

Dieses Material, „Viskoid“, lässt sich auch in teigartigem Zustande in jeder beliebigen Art formen und pressen,

Das Viskoid ergibt ein für elektrische Zwecke (Isolation) verwendbares Material und hat Professor Dr. *Ahrens* durch Muster No. 11 einige Proben dieser Verwendungsart gezeigt.

Durch erhöhten Zusatz von Alkali wird eine eigenartige Viskose erzielt, „Décapant“ bezeichnet, die es ermöglicht, alle Farbenanstriche, welche bereits lange Jahre auf Holz, Eisen oder Mauerwerk aufgestrichen sind, in kürzester Frist vollständig zu entfernen, so dass die ursprünglich bemalte Fläche in ihrem rohen Zustande erscheint.

Dieses Verfahren wird bereits in Paris in grossem Umfange angewandt.

Wird die Viskose mit Pigmenten, Erdfarben, Chinaclay, Bariumsulfat vermengt, so eignet sich die Viskose als eine vorzügliche Anstrichfarbe an Stelle von Leinölfarben und besitzt den Vorzug, dass ein einmaliger Anstrich vollständig ausreicht, nach $1^1/_2$—2 Stunden absolut trocken und vollständig geruchlos ist. Diese Viskosefarbe führt den Namen „Fibrol“. Auch dieses Produkt wird bereits in Paris in grossem Massstabe verwandt.

Über diese Produkte konnten nur „Zirkulare“ beigelegt werden, da die betreffenden Materialien dem Vortragenden nicht zur Verfügung standen.

Alle diese Produkte zeichnen sich durch Billigkeit aus.

Das Viskoid in Cellulose regeneriert, alsdann nitriert, ergibt ein vorzügliches rauchloses Pulver, das sich zufolge der sehr guten Eigenschaften besonders als Jagdpulver eignet (No. 12).

Ferner wurden:

No. 13 ein Muster von Cellulose-Tetracetat und schliesslich Muster No. 14, gesponnene Fäden aus Viskose, bei denen die Kette aus Abfallseide und der Schuss aus reiner Viskoseseide und No. 15 einige Muster aus reiner Viskose hergestellt waren, gezeigt.[1])

---

[1]) Dass die Viskoseseide, die im Jahre 1901 noch nicht in den Handel kam, gelegentlich des im Jahre 1904 von Geh. Regierungsrat Professor Dr. *Otto N. Witt* im Verein zur Beförderung des Gewerbefleisses zu Berlin gehaltenen Vortrages den Zuhörern in Form kleiner Muster zur Verfügung gestellt werden konnte, wurde schon an anderer Stelle erwähnt und sei hier nur nochmals darauf hingewiesen.

Dr. B. M. Margosches.

Die Viskose,

ihre

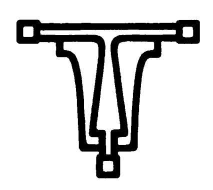
Herstellung, Eigenschaften und Anwendung.

Anhang.

Literaturübersicht

auf dem

Gebiete der Viskose.



1905.





Patentliteratur.

Verzeichnis

der in der folgenden Sammlung von D. R.-Patentschriften vorkommenden Patentklassen nebst Unterklassen.[1])

Klasse 8. „Bleicherei, Wäscherei, Färberei, Druckerei und Appretur."

U.-Klasse 8i. „Waschen und Bleichen, Mercerisieren Appretieren, Imprägnieren, ferner wasserdichte Gewebe und Linoleum." (Chemischer Teil.)

Klasse 12. „Chemische Verfahren und Apparate" (soweit sie nicht in besonderen Klassen aufgeführt sind).

U.-Klasse 12o. „Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, ... und sonst nickt genannte Verbindungen."

Klasse 22. „Farben, Firnisse, Lacke, Anstriche, Klebemittel."

U.-Klasse 22g. „Tinten, Signierfarben, Malerfarben, Druckfarben, Wichse, Anstriche, auch Farbenreibmaschinen."

Klasse 29. „Gespinstfasern."

U.-Klasse 29a. „Mechanische Gewinnung der Gespinstfasern."

U.-Klasse 29b. „Chemische Gewinnung der Gespinstfasern, auch Karbonisieren."

Klasse 39. „Horn, Elfenbein und andere Schutzstoffe (ausser Holz, Klasse 38), Kautschuk, Guttapercha und andere plastische Massen."

U.-Klasse 39a. „Mechanischer Teil."

U.-Klasse 39b. „Chemischer Teil."

---

[1]) Entnommen aus der vom Kaiserlichen Patentamte zu Berlin im Jahre 1900 herausgegebenen Broschüre, enthaltend:
a) Verzeichnis der Patentklassen nebst Unterklassen,
b) Vergleich der neuen Patentklassen mit den bisherigen,
und c) Hinweise zur leichteren Ermittlung der zutreffenden Patentklassen.

Sammlung deutscher Reichs-Patentschriften.

Charles Frederick Cross, Edward John Bevan und *Clayton Beadle* in London.

Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt „Viskoid".[1]

P. No. 70999, Kl. 8.

Patentiert im Deutschen Reiche vom 13. Januar 1893 ab.
Patent-Anmeldung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom 4. April 1893.
Erteilung veröffentlicht im Reichs-Anzeiger vom Juli 1893.
Patentschrift-Ausgabe: 5. September 1893 (Erste Auflage) und 13. November 1897 (Zweite Auflage).
Längste Dauer des Patentes: bis 12. Januar 1908.

Es ist bekannt, dass Cellulose auf verschiedene Weise in Lösung gebracht werden kann, dass sie aber dabei in den meisten Fällen chemisch so vollständig verändert wird, dass an eine Wiederabscheidung mit ihren ursprünglichen Eigenschaften nicht gedacht werden kann. Nur bei Verwendung einer ammoniakalischen Lösung von Kupferoxyd gelingt dies, und es haben daher Lösungen von Cellulose in diesem Reagens eine gewisse technische Verwendung gefunden. Diese Verwendung ist indessen beschränkt, weil für die meisten Zwecke entweder der Preis des Lösungsmittels zu hoch oder die Gegenwart von Kupfer in der Lösung unzulässig ist. Wir haben nun ein neues Verfahren zur Lösung von Cellulose und ihrer Wiederabscheidung ohne wesentliche chemische Veränderung gefunden, welches billig ist und ein zu mannigfaltigster Verwendung geeignetes Produkt liefert.

---

[1]) Dieses D. R.-P. wurde von den Erfindern am 27. Januar 1897 an die Viskose Syndicate Limited, London, und von dieser am 26. Januar 1903 an die Continentale Viscose Co., G. m. b. H., Breslau (z. Zt. Berlin) übertragen.

Ausgangsprodukt des neuen Verfahrens bildet das wohlbekannte Produkt, welches bei der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Cellulose, der sogen. Mercerisation, entsteht und eine gequollene, durchscheinende Masse bildet, welche aus der Cellulose durch Aufnahme von Alkali und Wasser entstanden ist. Diese Substanz nun wird durch die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff weiter verändert, indem sie durch dessen Aufnahme noch sehr erheblich weiter anschwillt, schliesslich vollkommen gelatiniert und alsdann in Wasser löslich wird. Die wässerige Lösung besitzt eine gelbliche Farbe und ist ausserordentlich schleimig. Aus dieser Lösung kann die Cellulose wieder mit ihren ursprünglichen Eigenschaften abgeschieden werden.

Im nachstehenden ist die Methode, derartige Lösungen herzustellen, genau beschrieben. Als Rohmaterial wird Cellulose in irgend einer ihrer vom Pflanzenreich dargebotenen Formen angewendet. Man imprägniert sie mit einer Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15, welche 15 Proz. Natriumhydroxyd enthält. Man entfernt den Überschuss an Lauge durch Auspressen oder Ausschleudern und bringt das feuchte Material, welches alsdann das Drei- bis Vierfache seines Gewichts an Lauge und somit etwa 40—50 Proz. an Alkali enthält, in ein geschlossenes Gefäss mit Schwefelkohlenstoff, dessen Menge etwa 30—40 Proz. des angewendeten Materials betragen soll. Die Reaktion vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur in 3—4 Stunden. Der Inhalt der Gefässe kann alsdann in Wasser gelöst werden, wobei kräftiges Rühren erforderlich ist. Die erhaltene äusserst schleimige Lösung enthält ausser der entstandenen wasserlöslichen Verbindung der Cellulose noch die durch Wechselwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff entstandenen Produkte. Die Gegenwart dieser letzteren ist für die meisten Zwecke gleichgültig, sie kann indessen durch die weiter unten angegebenen Mittel beseitigt werden.

Aus der erhaltenen Lösung kann die Cellulose wieder in unlöslicher Form durch die nachfolgenden Mittel abgeschieden werden:

1. Durch die freiwillige Zersetzung der Lösung, welche nach einiger Zeit regelmässig eintritt,
2. durch Erhitzen auf 80—100° C.,
3. durch Oxydation; diese wird schon durch den Sauerstoff der Luft bewirkt.

Giesst man eine Schicht der Lösung auf eine ebene Unterlage, z. B. eine Glasplatte, und lässt sie durch Erwärmung eintrocknen, so bleibt eine durchsichtige Haut von Cellulose zurück, welche noch die miteingetrockneten Salze enthält, von denen sie

durch Waschen mit Wasser und verdünnten Säuren befreit werden kann.

Sie kann dann von der Unterlage abgelöst werden und zeigt sich in ihrem gesamten chemischen Verhalten als identisch mit Cellulose. In genau derselben Weise können Gewebe irgend welcher Art, Drahtgeflechte, Papier u. a. m. mit einer zusammenhängenden Schicht von Cellulose überzogen werden.

Wenn es für irgend welche Zwecke erforderlich erscheinen sollte, eine von den Nebenprodukten der Löslichmachung mehr oder weniger freie Celluloselösung zu verwenden, so gelingt die Herstellung einer solchen durch Anwendung eines der nachfolgenden Reinigungsverfahren:

1. Die rohe Lösung kann mit irgend einer schwachen Säure, wie z. B. Kohlensäure, Essigsäure, Milchsäure, angesäuert und der dadurch in Freiheit gesetzte Schwefelwasserstoff durch Einblasen eines Luftstromes entfernt werden;

2. durch Zusatz einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd oder Natriumbisulfit wird die vorhandene Natriumschwefelverbindung in unschädliches Thiosulfat und andere farblose Salze übergeführt und gleichzeitig die Lösung gebleicht;

3. endlich kann auch die wasserlösliche Celluloseverbindung als solche entweder durch Kochsalzlauge oder durch starken Alkohol aus ihrer rohen wässerigen Lösung gefällt, durch Waschen mit dem Fällungsmittel und Abpressen von der Mutterlauge befreit und alsdann aufs neue in reinem Wasser gelöst werden.

Bei Verwendung von reiner Rohcellulose, wie sie z. B. als gebleichter Flachs, gebleichte Baumwolle oder Ramiefaser zu Gebote steht, gelingt es, durch das vorstehende Verfahren eine vollkommene Lösung zu erhalten; werden dagegen die in der Natur vielfach vorkommenden unreinen Cellulosen angewendet, so bleibt die Nichtcellulose ungelöst; so erhält man z. B. bei der Behandlung von Stroh oder Esparto nach unserem Verfahren einen Brei, der ein inniges und für manche Zwecke verwendbares Gemisch aus gelöster Cellulose und anderen Gewebselementen darstellt.

Bei Verwendung von Kalilauge statt Natronlauge ist das Endergebnis des Verfahrens dasselbe. Die Auflösung der Cellulose ist als eine Folge der gleichzeitigen Einwirkung von Alkalilösung und Schwefelkohlenstoff auf die Cellulose aufzufassen, und die genannten Reagentien können den Umständen nach auf irgend welche Weise zusammengebracht werden.

Das wasserlösliche Derivat der Cellulose, welches in den nach dem neuen Verfahren erhaltenen Lösungen

enthalten ist und aus ihnen auch, wie angegeben, abgeschieden werden kann, bezeichnen wir wegen seiner Fähigkeit, äusserst schleimige Lösungen zu liefern, als „Viskoid".

Patent-Anspruch:

Die Herstellung eines wasserlöslichen Derivates der Cellulose durch gleichzeitige Behandlung oder durch die aufeinanderfolgenden Behandlungen der Cellulose mit wässeriger Alkalilauge und mit Schwefelkohlenstoff bei niedriger Temperatur.

* * *

Charles Frederick Cross in London.

Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt „Viskoid", gemäss Patent No. 70999.[1])

P. No. 92590, Kl. 12.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 21. November 1896 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 1. Februar 1897.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 26. April 1897.
Patentschrift-Ausgabe: 20. Mai 1897 (Erste Auflage) und 9. Juni 1898 (Zweite Auflage).
Längste Dauer des Patentes: 20. November 1911.

Ein Übelstand bei der Verwendung des „Viskoid" genannten Thiokarbonats der Cellulose, welches nach dem Patente No. 70999 dargestellt wird, besteht darin, dass die Lösung einen verhältnismässig hohen Gehalt an Alkali und Schwefelverbindungen besitzt. Dieser Übelstand rührt daher, dass zur Herstellung des Thiokarbonats auf 1 Molekül Cellulose 2 Moleküle Natriumhydroxyd erforderlich sind, entsprechend

$$C_6H_{10}O_5 : 2NaOH : CS_2.$$

Das vorliegende Verfahren bezweckt, die Menge des zur Herstellung des Cellulosethiokarbonats notwendigen Alkalis zu verringern, und erreicht dies dadurch, dass die Cellulose vor der Einwirkung des Alkalis einer Behandlung mit verdünnten Säuren bei höherer Temperatur (100—140°) unterworfen wird. Bei Be-

[1]) Dieses Verfahren wurde vom Erfinder am 2. Februar 1903 an die Continentale Viscose Co., G. m. b. H., Breslau (z. Zeit Berlin) übertragen.

nutzung einer so vorbereiteten Cellulose ist nur die Hälfte der bei dem älteren Verfahren erforderlichen Menge von Reagentien notwendig, indem das Verhältnis der Reagentien wie folgt ausgedrückt wird:

$$2 C_6H_{10}O_5 : 2 NaOH : CS_2.$$

Die Lösung „Viskoid“, welche durch Behandlung der mit Säuren vorbereiteten Cellulose mit Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff erhalten wird, besitzt die gleichen Eigenschaften wie die nach dem Patent No. 70999 erhaltene. Die grosse Verminderung des Gehaltes an Alkali und Schwefel erleichtert aber die Anwendung des Produktes für viele Zwecke, welche bei dem Alkali- und Schwefelgehalte des früheren Produktes ausgeschlossen waren.

Die Vorbereitung der Cellulose zur Herstellung des Thiokarbonats nach dem Patente No. 70999 kann in folgender Weise ausgeführt werden:

1. Die faserige Cellulose (Halbstoff, Ganzstoff, Lumpen, Papier usw.) wird mit verdünnten Säuren (2 Proz. HCl oder H_2SO_4) einige Stunden gekocht; oder auch, die wässerige Säure wird zum Sieden erhitzt, die Cellulose unter stetigem Umrühren zugegeben, bis die Substanz in die spröde Modifikation übergangen ist.

2. Die Cellulose wird mit der verdünnten Säure (2 Proz. HCl) getränkt, sodann gepresst oder in einer Schleudermaschine von der überschüssigen Flüssigkeit befreit. Sie wird jetzt bei einer Temperatur von 60—80° getrocknet. Das Trocknen wird in der Weise vorgenommen, dass das Material in gleichmässigem Zustande gehalten wird. Während des Trocknens geht die Cellulose in die spröde Modifikation über.

3. Die Cellulose wird in einem Digestor mit dem fünffachen Gewicht verdünnter Säure (1 Proz. H_2SO_4 oder 0,5 Proz. HCl) bei hoher Temperatur (120—140°) kurze Zeit digeriert.

Das Produkt wird ausgewaschen, um es so von zurückbleibender Säure zu befreien, und so lange gepresst, bis der Wassergehalt auf 40—50 Proz. gesunken ist. Die Masse wird dann auf Alkalicellulose verarbeitet. Hierbei ist zu beachten, dass die Zusammensetzung der mit Schwefelkohlenstoff in Reaktion zu bringenden Alkalicellulose vorteilhaft den folgenden Grenzen entspricht:

Cellulose	40—50	Proz.
Natronhydrat	10—12	„
Wasser	50—38	„

Die Natronlauge wird in entsprechender Menge und Konzentration je nach dem Wassergehalte der wie vorstehend beschrieben

behandelten Cellulose zugegeben. Die Masse wird dann in einem Kollergange oder in einer Mühle zermahlen, bis ein Produkt von gleichmässiger Zusammensetzung erhalten wird.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cellulosethiokarbonat gemäss dem durch das Patent No. 70999 geschützten Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulose zunächst mit verdünnten Säuren bei Temperaturen bis 140° behandelt wird, so dass nur die Hälfte der nach dem Patent No. 70999 notwendigen Menge Natriumhydroxyd und Schwefelkohlenstoff zur Überführung in das „Viskoid“ genannte Produkt erforderlich ist.

* * *

Viscose Syndicate Limited in London.

Verfahren zur Reinigung von Cellulosexanthogenat.[1])

P. No. 133144, Kl. 8i.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 31. März 1901 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 27. Februar 1902.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 9. Juni 1902.
Patentschrift-Ausgabe: 4. August 1902.
Längste Dauer des Patentes: 30. März 1916.

Das nach dem D. R.-P. 70999 durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Cellulose erhaltene Alkalicellulosexanthogenat (Viskose) enthält als Rohprodukt ausser dem Alkalicellulosexanthogenat verschiedene Nebenprodukte beigemischt. Letztere sind namentlich durch Nebenreaktionen aus Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd entstandene Natronsalze schwacher Säuren, wie z. B. der Kohlensäure und Thiokohlensäuren. Die Menge der Nebenprodukte vermehrt sich bei der Behandlung des Rohproduktes und seiner wässerigen Lösung (der sogen. Viskose), welche eine der hauptsächlich angewendeten Form des Produktes ist. Obgleich das Rohprodukt und seine Lösung für viele Zwecke unmittelbar angewendet werden können,

[1]) Dieses Verfahren wurde von der Patentinhaberin am 26. Januar 1903 an die Continentale Viscose Co., G. m. b. H. Breslau (z. Zeit Berlin), übertragen.



ist die Benutzung für andere Zwecke infolge der gekennzeichneten Verunreinigungen ausgeschlossen und beschränkt. Die früher vorgeschlagene Reinigung der Celluloseverbindung durch Aussalzen mittelst Kochsalz oder durch Fällung mittelst Alkohol hat sich als nicht brauchbar erwiesen.

Die neue Reinigungsmethode, welche den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet, beruht auf der Beobachtung, dass das Natriumsalz und andere Salze der Cellulosexanthogensäure durch schwache Säuren, wie z. B. Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure usw., bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt werden.

Man kann also die Viskose mit überschüssiger Essigsäure (oder anderen schwachen Säuren) behandeln, ohne die Celluloseverbindung im geringsten zu zersetzen. Andererseits werden die alkalischen Verunreinigungen durch die Säuren einfach zersetzt, indem das Alkali in das essigsaure Salz übergeführt wird, und Kohlensäure und Thiokohlensäure wie auch Schwefelwasserstoff freigemacht und leicht entfernt werden können.

In der deutschen Patentschrift 70999 ist bereits angegeben worden, die Zersetzung der Nebenprodukte teilweise durch Zusatz schwacher Säuren vorzunehmen. Die Behandlung mit Säure wurde aber derartig begrenzt, dass eine vollständige Zersetzung der Nebenprodukte nicht eintreten konnte, weil die Zersetzung des Natriumsalzes der Cellulosexanthogensäure vermieden werden sollte. Die Annahme, dass das Natriumsalz der Cellulosexanthogensäure durch die Einwirkung der schwachen Säuren zersetzt würde, hat sich aber als irrig gezeigt. Das vorliegende Verfahren beruht also auf der Beobachtung, dass wohl die Nebenprodukte, nicht aber das Natriumsalz der Cellulosexanthogensäure durch schwache Säuren angegriffen werden.

Wenn die Lösung der Celluloseverbindung ausser mit der schwachen Säure auch mit einem neutralen, wasserentziehenden Agens, wie Kochsalz, Alkohol usw., behandelt wird, so erhält man das Natriumcellulosexanthogenat als unlöslichen Niederschlag. Da der Niederschlag in saurer Lösung gebildet wird und daher von sonst der Cellulose beigemischten Alkalien frei ist, besitzt derselbe eine lederartige, nicht schleimige Beschaffenheit und ballt sich beim Schleudern oder Pressen nicht zusammen. Das Produkt kann also leicht von der Mutterlauge befreit werden. Zwecks einer weiteren Reinigung des zuerst erhaltenen Niederschlages kann man denselben mit einer verdünnten Kochsalzlösung oder aber mit wässerigem Alkohol auswaschen und

dann schliesslich durch Pressen oder Schleudern möglichst von der Waschflüssigkeit befreien.

Das so erhaltene Produkt stellt das hydratisierte Natronsalz der Cellulosexanthogensäure dar. Es löst sich schnell und vollständig in Wasser wieder auf, und die Lösung ist fast farb- und geruchlos. Diese technisch reine Viskose lässt sich für viele Zwecke verwenden, für welche die rohe Viskose sich als unbrauchbar erwiesen hat, z. B. für das Leimen weisser Papiersorten, für das Schlichten von Garnen und als Appreturmittel.

Die in der beschriebenen Weise hergestellte reine Verbindung ist von neutraler Reaktion, wie aus der Bindung des Alkalis durch eine Säure von dem jetzt festgestellten Affinitätsgrade der Cellulosexanthogensäure folgt. Als weiterer Beweis für den Affinitätsgrad der Cellulosexanthogensäure sei erwähnt, dass gewisse aromatische Säuren, wie Salicylsäure u. dgl., das Alkalisalz nicht zersetzen.

Die Mutterlaugen von der beschriebenen Reinigung werden mit einer berechneten Menge Salzsäure behandelt.

Das Natriumacetat wird hierdurch in Kochsalz und freie Essigsäure übergeführt, die Lösung ist also wieder für die Reinigung der Celluloseverbindung verwendbar.

Man kann auch die Essigsäure abdestillieren und andererseits eine gesättigte Kochsalzlösung oder das Kochsalz in Krystallform wiedergewinnen.

Durch Behandlung der Viskose im geschlossenen Gefäss ist man auch im stande, die freigewordenen flüchtigen Schwefelverbindungen, wie Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff, wiederzugewinnen.

Man kann den Umstand, dass das Natroncellulosexanthogenat durch schwache Säuren nicht zersetzbar ist, auch derartig zur Reinigung der rohen Viskose benutzen, dass man sie zunächst mit Kochsalz oder Alkohol zum Ausfällen des Xanthogenats behandelt und den Niederschlag, nachdem er von der bei dieser Fällung erhaltenen Mutterlauge befreit ist, mit Essigsäure bei Anwesenheit der genannten wasserentziehenden Mittel behandelt. Dadurch entfernt man die mit dem Xanthogenat sich ausscheidenden alkalischen Bestandteile und gelangt ebenfalls zum reinen Produkt. Zur weiteren Ersparnis an Essigsäure kann man auch dieselbe nicht im Überschusse, sondern nur in solcher Menge hinzugeben, dass die alkalischen Nebenprodukte genau oder auch teilweise neutralisiert werden. Man kann dies für die beiden angegebenen Ausführungsformen des Verfahrens tun.

In gewissen Fällen kann man von der Isolierung der Celluloseverbindung absehen und die Viskose, nachdem ihr die schwache Säure, wie Essigsäure, zugesetzt ist, verwenden. Den Anforderungen der betreffenden Anwendung entsprechend, werden die alkalischen Beimengungen durch die Säure teilweise oder vollständig neutralisiert und zersetzt.

Unter Anwendung eines Überschusses von Essigsäure (oder der anderen Säuren) erhält man eine sauer reagierende Viskose, welche auch für gewisse Zwecke anwendbar ist. Da aber das Natroncellulosexanthogenat bei Gegenwart des Acetats (bezw. Lactats usw.) allmählich in eine feste Hydratform übergeht, so muss man die saure, aber nicht gereinigte Viskose als wenig haltbar betrachten. Für eine Anwendung wie die Leimung des Papierstoffes im Holländer, und im allgemeinen da, wo die Lösung sofort verbraucht werden kann, kommt diese sonst störende Eigenschaft nicht in Betracht.

Die mit Essigsäure oder den anderen schwachen Säuren angesäuerte Viskose kann auch für die Darstellung von gewissen Derivaten der Cellulosexanthogensäure unmittelbar verwendet werden. Setzt man beispielsweise der mit Essigsäure oder den anderen schwachen Säuren angesäuerten Viskose eine Zinksalzlösung zu, so erhält man das Zinksalz der Säure als in Wasser unlöslichen Niederschlag. Man wäscht diesen mit Wasser und erhält ihn dadurch rein. Diese Verbindung wird durch Behandlung mit alkalischen Lösungen, wie Natronlauge oder Ammoniak, wieder in Lösung gebracht, und die Lösung bildet eine Abart der Viskose, welche auch für mancherlei Zwecke anwendbar ist.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Reinigung von Viskose, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohprodukt aus der Einwirkung von Ätzalkali und Schwefelkohlenstoff auf Cellulose mit schwachen Säuren im Überschuss, wie Essigsäure, Milchsäure, Ameisensäure, behandelt.

2. Die Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man das Rohprodukt mit schwachen Säuren im Überschuss und einem neutralen, wasserentziehenden Mittel behandelt und das gefällte Salz der Cellulosexanthogensäure wieder löst.

* * *

Edouard Thomas, *Jean Bonavita* und *M. Olivier* in Paris.

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als Viskose bekannten Cellulosepräparates.

P. No. 117461, Kl. 22g.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 18. August 1899 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 10. Oktober 1900.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 17. Dezember 1900.
Patentschrift-Ausgabe: 25. Januar 1901.
Längste Dauer des Patentes: 17. August 1914.

Den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildet ein Verfahren zur Weiterbehandlung des nach dem Verfahren der Patentschrift 70999 durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mit kaustischen Alkalien behandelte Cellulose hergestellten Produktes. Durch die im folgenden angegebene weitere Behandlung dieses unter dem Namen „Viskose“ bekannten Produktes wird dasselbe als fast farb- und geruchlose Masse von grosser Beständigkeit erhalten.

Die Herstellung der Viskose geschieht nach dem in der Patentschrift 70999 angegebenen Verfahren durch mehrstündige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das in einem geschlossenen Gefäss enthaltene Gemisch von Cellulose und kaustischen Alkalien, wobei eine im Wasser lösliche Verbindung von Cellulose und xanthogensaurem Natron erhalten wird.

Um nun die auf die Gegenwart von Alkalisulfiden zurückzuführende gelbliche Färbung und den denselben anhaftenden unangenehmen Geruch des Produktes zu entfernen, ist beispielsweise in der Patentschrift 70999 vorgeschlagen worden, schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron zu benutzen, welche unter Bildung von Thiosulfaten und anderen farblosen Salzen die Lösung entfärben und deren unangenehmen Geruch beseitigen.

Die Verwendung der schwefligen Säure und der sauren Salze derselben haben aber auch den Übelstand, dass sie die Haltbarkeit des Produktes ausserordentlich beeinträchtigen und die Viskose für gewisse industrielle Zwecke vollkommen unbrauchbar machen.

Es gelingt nun, diese Übelstände fast vollkommen dadurch zu beseitigen, dass man gemäss vorliegender Erfindung als Entfärbungsmittel neutrales schwefligsaures Natron und Zink-

oxyd benutzt, welche Zusätze mit der Alkali-Cellulose innig vermischt werden und neben der Beseitigung der Missfärbung und des üblen Geruchs die Haltbarkeit des Produktes wesentlich erhöhen.

Die Wirkung dieser Zusätze lässt sich dadurch erklären, dass, während das Natriumsulfit mit den Alkalisulfiden Thiosulfate bildet und dadurch, wie nach dem Verfahren der Patentschrift 70999, das Produkt entfärbt, das Zinkoxyd selbst vorzüglich die Erhöhung der Haltbarkeit bewirkt, indem es einerseits die Ausscheidung des Schwefels des xanthogensauren Salzes verhindert, andererseits infolge der bekannten hydratisierenden Wirkung des Zinkoxyds die Lösung der Cellulose unterstützt.

Der Zusatz von Zinkoxyd hat noch den Vorteil, dass er bei der Verwendung der Viskose zur Bereitung von weissen Malerfarben mit schwefelsaurem Baryt, Kaolin, Kreide usw. denselben eine gewisse Härte und Dauerhaftigkeit verleiht.

Zwecks Ausführung des Verfahrens verfährt man bespielsweise derart, dass man sich die Alkalicellulose in der gewöhnlichen Weise unter Benutzung von eine innige Mischung und ein Zerfasern bewirkenden Mischvorrichtungen, beispielsweise eines Kollerganges, bereitet. Wenn die Wirkung des Alkalis aufgehört hat, fügt man neutrales schwefligsaures Natron von etwa 25—30 Proz. des Gewichtes der angewendeten Cellulose und etwa 30 Proz. Zinkoxyd hinzu. Alsdann wird die Mischung mittelst des Kollerganges weiter bearbeitet, bis ein vollkommen gleichmässiges Produkt erhalten worden ist.

Ist das schwefligsaure Natron und das Zinkoxyd von der Mischung völlig aufgenommen worden, so wird diese mit Schwefelkohlenstoff in der gewöhnlichen Weise behandelt. Hierauf wird das Produkt in so viel Wasser gelöst, dass beispielsweise eine Lösung von 10 Proz. Cellulose entsteht.

Das erhaltene Produkt eignet sich für alle Zwecke, wo ein farb- und geruchloses Cellulosepräparat erforderlich ist; insbesondere lässt es sich zur Herstellung von weissen und bunten Malerfarben, zum Anstrich, zum Grundieren oder für Druckereizwecke verwenden. Das Material ist vorzüglich geeignet, gewisse Pigmente zu fixieren, und liefert auch ohne Öl- und Leimzusatz einen ausgezeichneten Anstrich, der alsbald so fest haftet, dass er auch energischer Seifung widersteht.

Wird das auf diese Weise unter gleichzeitiger Benutzung von neutralen schwefligsauren Salzen und Zinkoxyd erhaltene Produkt

stark alkalisch gemacht und mit einem Pflanzen- oder Mineralöl versetzt, so bildet dasselbe ein vorzügliches **Mittel zur Entfernung alter Ölanstriche** von Unterlagen jeglicher Art.

Wird eine solche Lösung von Viskose auf die von dem Anstrich zu reinigende Fläche gebracht, so verbindet sich die Viskose mit dem Ölanstrich oder Firnis, so dass man nach kurzer Zeit das Viskosehäutchen mit dem darunter liegenden Firnis direkt von der Unterlage abziehen kann. Der geringe, noch auf der Unterlage verbleibende Rückstand von Firnis besitzt eine klebrige Beschaffenheit und lässt sich durch Wasser leicht abwaschen.

Obschon in dem vorliegenden Ausführungsbeispiel des Natriumsulfit und das Zinkoxyd der bereits fertigen Mischung von Cellulose und Alkali zugesetzt und dieselbe dann mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird, so kann man auch so verfahren, dass man sich zunächst die fertige Viskose selbst durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff herstellt und alsdann das Sulfit und das Zinkoxyd zufügt.

Patent-Ansprüche:

1. Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als Viskose bekannten Cellulosepräparates durch Einwirkung von Alkali und Schwefelkohlenstoff auf Cellulose beliebiger Herkunft, gekennzeichnet durch die Verwendung von neutralem Alkalisulfit und Zinkoxyd bei der Herstellung der Viskose zwecks Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zusatz von neutralem Alkalisulfit und Zinkoxyd zu der bereits fertigen Viskose geschieht.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die durch Einwirkung von Alkali vorbereitete Cellulose mit 25—30 Teilen neutralem Natriumsulfit und ungefähr 30 Teilen Zinkoxyd auf je 100 Teile ursprünglicher Cellulose behandelt wird, worauf man die erhaltene innige Mischung in bekannter Weise mit Schwefelkohlenstoff behandelt und schliesslich in Wasser auflöst.

* * *

Edouard Georges Peter Thomas und *Jean Bonavita*
in Paris.

Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände.

P. No. 118554, Kl. 39b.
Patentiert im Deutschen Reiche v. 7. August 1900 ab.
P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 8. November 1900.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 28. Januar 1901.
Patentschrift-Ausgabe: 28. Februar 1901.
Längste Dauer des Patentes: 6. August 1915.

Zur Herstellung von Cellulosegegenständen wird die unter dem Namen „Viskose" bekannte Celluloseverbindung, welche durch Behandlung von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff und Lösen des Produktes in Wasser erhalten wird, benutzt. Diese Lösung wird unter anderem für die Herstellung zusammenhängender Häutchen verwendet, indem die Viskoselösung auf eine glatte Fläche gegossen und durch Eintrocknen und Erhitzen auf 80 bis 90° C. oder durch Behandeln mit kochender Kochsalzlösung fixiert wird. In diesem Zustande entbehrt die Haut der Plastizität.

Um eine Haut zu erhalten, welche in verschiedene Formen gebracht werden kann, ist es vorteilhaft, die Viskoselösung auf die glatte Fläche zu giessen und sie nur gelatinieren zu lassen.

Das vorliegende Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände beruht auf der neuen Beobachtung, dass eine Viskosehaut in ihrem gelatinösen Zustande, nachdem sie mit Kochsalzlösung behandelt ist, eine eigentümliche Veränderung erleidet, wenn sie in eine verdünnte Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid eingetaucht wird. Die Haut wird in der Längsrichtung in zwei Teile geteilt oder gespalten, mit Ausnahme der Ränder, welche verbunden bleiben. Die so erhaltene doppelte Haut kann durch inneren Flüssigkeitsdruck aufgeblasen werden, so dass ein hohler Cellulosegegenstand gebildet wird. Ein gespaltenes Band oder eine Haut kann in dieser Weise in eine Röhre übergeführt werden, nachdem zwei gegenüberliegende Enden geöffnet sind. Eine Haut, welche in die Form einer halbkugeligen Hülse gebracht ist, kann gespalten und so aufgeblasen werden, dass eine vollkommen hohle Kugel gebildet wird. Häute, welche in andere Formen gebracht sind, können in ähnlicher Weise geteilt werden und dann zu hohlen Gegenständen anderer Art aufgeblasen werden.

Die Konzentration der angewendeten Zinklösung beträgt etwa

2—3 Proz. Die Behandlung geschieht vorteilhaft möglichst bald nach der Gelatinierung und dem Waschen mit Kochsalzlösung. Unter diesen Bedingungen erfolgt die geschilderte Teilung sehr schnell, etwa im Zeitraum von 3—7 Minuten.

An Stelle des Zinksulfats oder Zinkchlorids können auch Lösungen von Bleiacetat oder Zinnchlorür zur Teilung der Häute benutzt werden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände, dadurch gekennzeichnet, dass ein passend geformtes Stück, z. B. Band oder Scheibe, aus Viskosehaut in gelatinösem Zustande nach der Behandlung mit Kochsalzlösung in eine schwache Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid, Zinnchlorür oder Bleiacetat getaucht wird, wodurch eine Teilung der Haut mit Ausnahme der Ränder erfolgt, worauf die Haut durch Einpressen von Flüssigkeit, Wasser oder Luft, in die Teilung ausgedehnt und die Innenflächen so getrennt werden und die Bildung hohler Gegenstände veranlasst wird.

* * *

Edouard Georges Peter Thomas und *Jean Bonavita* in Paris.

Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände.

P. No. 125416, Kl. 39a.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 7. August 1900 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 28. Mai 1901.

Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 30. September 1901.

Patentschrift-Ausgabe: 16. November 1901.

Längste Dauer des Patentes: 6. August 1915.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände aus Viskose. Bisher wurden Cellulosehäutchen aus Viskose, welche Verbindung durch Behandlung von Alkalicellulose mit Schwefelkohlenstoff und Lösen des Produktes in Wasser erhalten wird, dadurch hergestellt, dass die Viskoselösung auf eine glatte Fläche ausgegossen und dadurch haftend gemacht wird, dass sie eingetrocknet und eine gewisse Zeit auf Temperaturen von 80—90° C. erhalten oder mit kochender Kochsalzlösung

behandelt wird. In diesem Zustande fehlt dem erhaltenen Häutchen jedoch die Bildsamkeit. Um eine Haut, die in verschiedene Formen gebracht werden kann, zu erhalten, sollte die Viskose auf die glatte Fläche gebracht und nur sich setzen oder gelatinieren gelassen werden. In diesem Zustande besitzt sie grosse Ausdehnungsfähigkeit und wird mit kalter konzentrierter Salzlösung behandelt, um die löslichen Sulfokarbonate aus dem Gegenstande zu entfernen. Das Formen eines Gegenstandes, beispielsweise einer Halbkugel, aus einer in der geschilderten Weise erhaltenen Haut wird in zwei Stadien ausgeführt.

Im ersten Stadium des Verfahrens wird ein rundes Stück der Haut im gelatinösen Zustande, wie oben angegeben, in starker Salzlösung gewaschen, wiederum in schwacher Salzlösung, beispielsweise in einer Lösung von einem Teil konzentrierter Salzlösung auf zwei Teile Wasser, gewaschen, wodurch seine Ausdehnungsfähigkeit in bedeutendem Masse vermehrt wird. Die Haut wird dann auf ein rundes Stück von vulkanisiertem Kautschuk der gleichen Grösse gebracht. Die Ränder beider Gegenstände werden zwischen einem klammernden Ring und dem Flantsch einer runden Mulde gehalten. Hierauf presst man Luft oder Wasser in diese Mulde. Der Kautschuk und die Cellulosehaut bauchen sich nach aussen auf. Es wird dies so lange fortgesetzt, bis die halbkugelförmige Gestalt erreicht ist. Die Haut wird dann mit einer starken, z. B. 25prozentigen Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid übergebürstet, wodurch sie fixiert, d. h. in Wasser unlöslich gemacht wird.

Die Haut wird dann gewaschen und, wenn notwendig, gefärbt. Das Färben kann aber auch dadurch erreicht werden, dass man einen geeigneten Farbstoff am Anfang des Prozesses mit der Viskoselösung vermischt.

Für das zweite Stadium des Verfahrens wird der Umstand benutzt, dass ein hochgradiges Einschrumpfen in einer ausgespannten Haut beim Trocknen eintritt. Die Haut wird über eine geeignete polierte Form, z. B. aus Zink, Kupfer oder Glas, von kleineren Abmessungen gebracht und nur längs des Umfanges derselben festgehalten. Die Form wird unten erhitzt. Die ausgespannte Haut trocknet dann allmählich zusammen und formt sich genau über der metallischen Fläche ab. Dieselbe kann, wie in dem vorliegenden Beispiele, halbkugelförmig sein oder eine andere einfache Form besitzen, oder graviert oder facettiert sein wie Edelsteine u. dergl.

Die Vorrichtung zur Ausführung der beiden Stadien zur Bil-

dung einer halbkugelförmigen Hülse aus vorbearbeiteter Viskose wird im folgenden beschrieben.

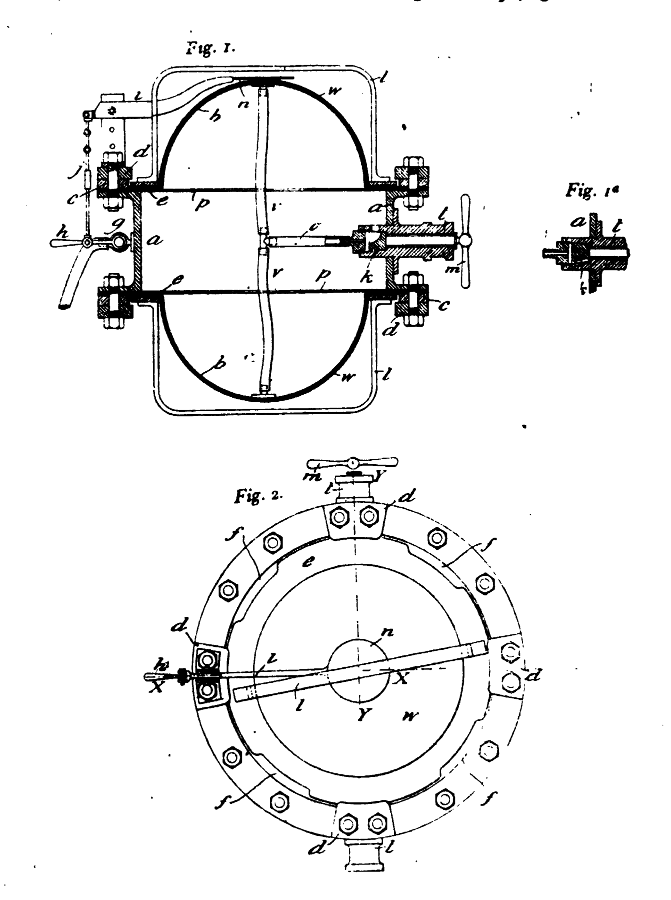
Fig. 1 ist ein senkrechter Schnitt, die linke Hälfte nach der Linie X-X, die rechte Hälfte nach der Linie Y-Y der Fig. 2. Fig. 2 ist der Grundriss der Vorrichtung zur Ausführung des ersten Stadiums der Operation zur Erzeugung zweier halbkugelförmiger Hülsen zu gleicher Zeit.

Fig. 3 ist ein senkrechter Schnitt und Fig. 4 ein Grundriss der Vorrichtung zur Ausführung des zweiten Stadiums, um eine fertige halbkugelförmige Hülse herzustellen.

In den Fig. 1 und 2 ist a ein mit Flantschen versehener Trog von cylindrischer Gestalt, der ein paar Zapfen t besitzt, durch welche er auf einer passenden Unterlage befestigt werden kann. Auf jeder Seite des Troges ist eine runde Metallplatte p angebracht, die in ihrer Mitte eine Öffnung von etwa dem Drittel ihres Durchmessers besitzt. Auf dieser Platte ist ein rundes Kautschukblatt b angebracht, welches in seinem Mittelpunkte mit einem kleinen biegsamen Rohre v verbunden ist. Die beiden Röhren v sind mit einem T-Stück verbunden, welches durch ein biegsames Rohr o mit einer Bohrung in dem Zapfen eines Hahnes k in Verbindung steht. Das Kautschukblatt b wird durch einen Ring c niedergehalten. Über diesem Ringe c sind vier Segmente d mit Bolzen an dem Flantsch von a befestigt. Auf das Kautschukblatt wird das runde Blatt w von Viskose, die wie oben beschrieben wurde, vorbearbeitet ist, gelegt. Dieses Blatt wird durch einen Ring e niedergehalten. Derselbe hat in seinem Umfange vier Einschnitte f, welche den Durchgang der nach innen vorspringenden Segmente d gestatten, worauf der Ring um $^1/_8$ einer Umdrehung gedreht werden kann, so dass die Einschnitte von den Segmenten d entfernt werden.

Der Ring e ist mit einem Griff in Form eines Joches l verbunden, durch den er passend gehoben, gesenkt und gedreht werden kann. Ein mit einem Griff h versehener Hahn g führt, wenn er offen ist, Luft oder Wasser unter Druck zu dem Troge a, wodurch das Kautschukblatt b ausgedehnt wird, die Viskose mit sich nimmt und den Ring e ein wenig hebt. Derselbe wird dann durch die Segmente d aufgehalten. Wenn die Viskose sich der halbkugelartigen Form nähert, hebt sie eine flache Platte n, die an dem einen Arme eines Hebels i befestigt ist, während der andere Arm mit einer Gliederstange j verbunden ist, die in ihrer Länge sich nach dem Hebel h des Hahnes g richtet, so dass, wenn die Platte n gehoben wird, der Hahn allmählich gedreht wird, bis

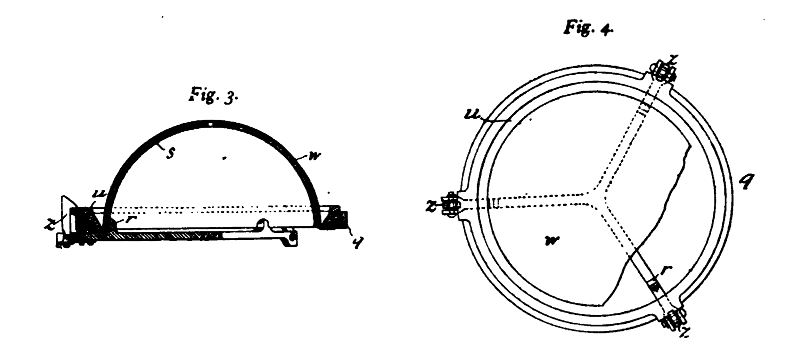
er schliesslich den Zufluss der Flüssigkeit unter Druck abschneidet. Der Hahn k, von welchem die Fig. 1a einen rechtwinkeligen Schnitt zu dem in Fig. 1 dargestellten zeigt, kann durch einen äusseren Griff m, dessen Stiel locker in dem Zapfen t ist, gedreht werden.



Wenn das Viskoseblatt zuerst auf dem Kautschukblatt liegt, so befindet sich der Hahn k in der in Fig. 1a gezeigten Stellung und lässt durch den Zapfen Luft eintreten, die zwischen der Viskose und dem Kautschuk eingeschlossen werden kann. Wenn dagegen die Viskose sich zu der halbkugelförmigen Gestalt ausdehnt, wird der Hahn k in die in Fig. 1 gezeigte Stellung gebracht und

lässt Flüssigkeit unter Druck in a durch die Röhren o und v zwischen Kautschuk und Viskose treten. Das Kautschukblatt fällt dann zusammen und der Ring e wird nicht mehr durch das Kautschukblatt gehalten: Er fällt herab und kann teilweise gedreht und entfernt werden, wodurch die halbkugelförmig gestaltete Viskose freigegeben wird, so dass sie entfernt werden kann. Wenn die Vorrichtung nur ein einziges Celluloseblatt formen soll, so kann die untere Seite des Troges a nicht durch eine Platte oder einen Deckel, die mit Bolzen befestigt werden, verschlossen werden.

Bei der in Fig. 3 und 4 dargestellten Vorrichtung befindet sich an einem unteren Rahmen ein Ring q von L-förmigem Querschnitt. Der Rahmen trägt drei nach oben vorspringende Zapfen r.



Auf diesem Rahmen ist eine halbkugelförmige Form s aus aussen poliertem Metall, Glas oder anderem geeigneten Material angebracht. Diese Form hat in ihrer Kuppel eine kleine Öffnung. Über der Form s befindet sich die halbkugelförmige Hülse w aus Viskose, die in der beschriebenen Weise vorbearbeitet und etwas grösser als die Form s ist. Der Flantsch des Viskosegehäuses ist auf dem Ring q mittelst eines Ringes u befestigt, der durch Federhaken z, die mit Scharnieren an dem unteren Rahmen befestigt sind, niedergehalten wird. Die Viskose, welche zuerst grösser als die Form s ist, wird eingetrocknet, was dadurch bewirkt wird, dass man dieselbe der Luft aussetzt. Das Trocknen kann aber dadurch beschleunigt werden, dass das Innere der Form s in irgendwie passender Art erhitzt wird. Wenn die Viskose trocknet, schrumpft sie zusammen, bis sie schliesslich ganz dicht auf der Form s die rundliche Gestalt besitzen kann oder eine gravierte oder facettierte Fläche besitzen kann, liegt. Wenn die Viskose

trocken ist, wird der Ring u entfernt. Diese Viskosehülse kann dann aus der Form genommen werden und die kleine Öffnung in der Spitze gestattet, dass Luft zwischen die Viskose und die Fläche der Form tritt. Zwei der in der beschriebenen Weise hergestellten Viskosehülsen können an ihren Flantschen durch Klammern oder dergleichen zusammengehalten werden, so dass sie eine Kugel zur Aufnahme von elektrischen Glühlampen oder zu anderen Zwecken bilden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände, dadurch gekennzeichnet, dass eine Haut aus gelatinöser Viskose mit Kochsalz behandelt, auf ein Kautschukblatt gebracht und Kautschuk und Viskose durch Flüssigkeitsdruck ausgedehnt werden, bis die Haut eine annähernd halbkugelförmige Gestalt mit einem Flantsch annimmt, worauf die so hergestellte Haut durch zwischen dieselbe und das Kautschukblatt geleitete Druckflüssigkeit abgelöst und alsdann auf eine passende Form gebracht wird, auf welcher sie trocknet und einschrumpft.

2. Vorrichtung zur Herstellung der Viskosehaut bei dem Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Trog (a) auf Metallplatten (p) ein aufblasbares Kautschukblatt (b) angebracht wird, das durch einen Ring (c) niedergehalten wird, während das Viskoseblatt durch einen Ring (e) festgehalten wird, der von an dem Ringe (c) befestigten Segmenten (d) festgehalten wird.

3. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Kautschukblatt (b) durch biegsame Rohre (v und o) mit einer Bohrung in dem drehbaren Zapfen (k) eines Hahnes in Verbindung steht, zum Zwecke, zwischen die beiden Blätter Druckluft einführen zu können.

4. Ausführungsform der Vorrichtung nach Anspruch 2 und 3, dadurch gekennzeichet, dass eine Platte (n) tangential zu der halbkugelartigen Form angeordnet und an einem Hebelarme (i) mit Gliederstange (j) derart befestigt ist, dass nach Vollendung des Aufblasens der Hebel (h) des Hahnes (g) bewegt wird, wodurch ein selbsttätiges Absperren der Druckflüssigkeit erreicht wird.

5. Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens nach

Anspruch 1, dadurch gekennzeichet, dass eine aussen polierte Halbkugel mit Öffnung in der Oberflächenmitte auf einem Ring (q) angebracht ist, an welchem durch einen Ring (u) das Viskosegehäuse befestigt wird.

* * *

Erste Österreichische Soda-Fabrik in Hruschau.

Verfahren zur Überführung von Pflanzenfaserstoffen, insbesondere Baumwollgeweben, in ein pergamentartiges Produkt.

P. No. 115856, Kl. 8i.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 22. Oktober 1899 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 9. Juli 1900.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 8. Oktober 1900.
Patentschrift-Ausgabe: 19. November 1900.

Bekanntlich lässt sich die Cellulose durch Behandeln mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff in eine lösliche Modifikation (Viskose) überführen, welcher die Formel eines Xanthogenates zugeschrieben wird. Aus dieser Modifikation kann die Cellulose durch Behandeln mit Säuren oder durch Trocknen wieder in wenig veränderter Form abgeschieden werden, allein die so regenerierte Cellulose besitzt den Nachteil geringer Festigkeit und Wasserbeständigkeit.

Durch das den Gegenstand der vorliegenden Erfindung bildende neue Verfahren zur Überführung von Cellulose bezw. von Baumwollgeweben in Produkte von pergament- oder celluloidartiger Beschaffenheit, welches Verfahren auf der Umwandlung der Cellulose in Viskose beruht, werden nun die den bisher erzielbaren Produkten genannter Art anhaftenden Nachteile beseitigt.

Behufs praktischer Durchführung des neuen Verfahrens wird das zu verarbeitende Baumwollgewebe (Kattun) zunächst mit Natronlauge (25 Proz.) energisch durchgearbeitet, sodann ausgepresst und einige Zeit (etwa 3 Tage) in einem geschlossenen Behälter sich selbst überlassen. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man das Gewebe so lange in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoffdämpfen hängen, bis es eine gelbbraune Färbung angenommen hat und, gegen das Licht gehalten, in eine durchscheinende Masse verwandelt erscheint. Nunmehr wird das Gewebe durch Wasser

hindurchgeführt, wobei es aufquillt, ohne jedoch seine Struktur zu verlieren, und sodann getrocknet. Das Trocknen erfolgt zuerst bei gewöhnlicher Temperatur, vorteilhaft auf Platten, dann wird das Gewebe von diesen abgelöst und einer Trocknung bei 100° C. unterzogen, wobei Schrumpfung und Braunfärbung eintritt.

Das in diesem Stadium harte und brüchige Gewebe wird nun in eine vorteilhaft 5proz. Essigsäurelösung gebracht, mehrere Stunden in derselben belassen und dann ausgewaschen, bis sowohl das Waschwasser, als auch das nach dieser Behandlung wieder dehnbar gewordene Gewebe neutral reagiert.

Nach abermaligem Trocknen stellt das erhaltene Produkt eine äusserst feste, durchscheinende Masse dar, welche die Eigenschaft besitzt, beim Erwärmen auf 100° C. bildsam zu werden bezw. zu erweichen und durch Pressen zwischen gemusterten Platten, Walzen usw. mit bleibenden Musterungen beliebiger bekannter Art versehen werden zu können. Überdies lässt sich die genannte Masse mittelst Chlorkalk vollständig bleichen und in der Kälte oder Siedehitze in jeder gewünschten Weise färben.

Im Hinblick auf diese wertvollen Eigenschaften kann das mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens hergestellte Produkt vielfach als Ersatz für Celluloid, Pergament, Guttapercha, Kautschuk und dergl. Verwendung finden.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung eines celluloid- oder pergamentartigen, als Ersatz für Pergament, Celluloid, Guttapercha, Kautschuk und dergl. verwendbaren Produktes aus Cellulose, insbesondere aus Baumwollgeweben beliebiger Art, wie Kattun, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewebe nach Patent 70999 mit Natronlauge und Schwefelkohlenstoff — welch letzterer jedoch anstatt flüssig in Dampfform angewendet wird — behandelt und das dadurch in ein gelbbraunes durchscheinendes Produkt übergeführte Gewebe durch Wasser bewegt wird, worauf es zuerst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei etwa 100° C. getrocknet und das so erhaltene harte, brüchige Material durch Einbringen in eine vorteilhaft fünfprozentige Essigsäurelösung wieder dehnbar gemacht, schliesslich ausgewaschen und abermals getrocknet wird.

* * *

Thomas & Prevost in Crefeld.

Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Appret auf vegetabilischen Faserstoffen mittelst gelatinierend wirkender Mittel und Mercerisieren unter Spannung.

P. No. 129883, Kl. 8i.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 3. Februar 1900 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 10. Juni 1901.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 17. Februar 1902.
Patentschrift-Ausgabe: 26. März 1902.

Längste Dauer des Patentes: 2. Februar 1915.

Während Schwefelsäure von 49—51° Bé besonders in der Kälte auf vegetabilische Faserstoffe lediglich mercerisierend wirkt, werden sie bei Behandlung mit konzentrierterer Schwefelsäure bekanntlich steif. Dies Verfahren ist zur praktischen Herstellung von Baumwolle mit Appret nicht verwertbar. Man muss äusserst schnell operieren, um eine weitgehende Zerstörung der Baumwolle zu vermeiden. Bei der langsamen Netzung der Baumwolle durch die dicke Säure sind ferner die äusseren Baumwollschichten bereits völlig erweicht und backen zusammen, bevor die inneren Schichten merklich verändert sind. Auch tritt die Steifung der Baumwolle erst auf, wenn auch schon der zerstörende Einfluss der starken Säure beginnt; eine Steifung der Baumwolle ohne gleichzeitige Zerstörung derselben ist also nicht erzielbar. Schliesslich wird die Baumwolle durch die Behandlung völlig stumpf und schrumpft ein.

Versucht man den letzteren Fehler dadurch zu vermeiden, dass man die Baumwolle während der Behandlung mit der starken Schwefelsäure gespannt hält, so gelangt die Säure überhaupt nicht zu den inneren Schichten der Baumwolle, da die stark aufquellende äussere Schicht der Säure den Weg versperrt; man erhält daher Baumwolle, welche aussen bereits völlig zusammengebacken, innen dagegen kaum verändert ist. Versucht man andererseits, die Baumwolle erst nach dem Benetzen mit der Säure wieder auszustrecken, so schreitet in der hierzu erforderlichen Zeit die Zerstörung der Baumwolle stark vorwärts; ausserdem kleben die stark erweichten, gelatinösen Fäden (auch bei Anwendung von etwas verdünnteren Säuren) beim Strecken fest aufeinander und lassen sich daher nicht oder nur unvollkommen abhaspeln, die auf den Streckarmen ruhen-

den Fadenteile werden sogar völlig breitgequetscht. Auch bleibt die Baumwolle stumpf, glanzlos und brüchig.

Die vorliegende Erfindung beruht nun auf der Beobachtung, dass man einen Appret, verbunden mit grösserer Festigkeit, ohne die vorher angeführten Mängel erzielen kann, wenn man die durch Behandlung mit Schwefelsäure oberflächlich in einen gelatinösen Zustand übergeführten vegetabilischen Fasern nach Entfernung der konzentrierten Säure (also nach Beseitigung des empfindlichen Zustandes der Baumwolle) in üblicher Weise unter Anwendung von Spannung mercerisiert.

Durch diese an sich bekannte Nachbehandlung wird im vorliegenden Gesamtverfahren ein neuer nicht vorauszusehender technischer Effekt, nämlich eine überraschende Steigerung des Apprets hervorgerufen. Man hat es daher in der Hand, eine etwas verdünntere Schwefelsäure anzuwenden, welche für sich noch keinen ausreichenden Appret erzeugt, infolgedessen aber auch nicht ungleichmässig auf die äusseren und inneren Baumwollschichten und zerstörend auf die Fasern wirkt, und kann sodann den Appret durch das nachfolgende Mercerisieren und Strecken hervorrufen.

Der Appret lässt sich mit der Konzentration regeln. Man kann mit Leichtigkeit Baumwolle von der Steifheit der Leinenfaser, der Rosshaare oder der Schweinsborsten erzielen.

An Stelle von Schwefelsäure lassen sich alle gelatinierend auf die Cellulose einwirkenden Mittel verwenden, insbesondere alle Celluloselösungsmittel und Mercerisiermittel mit gelatinierender oder lösender Nebenwirkung, z. B. Kupferoxydammoniak (Schweizers Reagens) oder konzentrierte Alkalilauge mit Kupfersalz und Ammoniak, konzentrierte Alkalilauge mit Schwefelkohlenstoff, heisse konzentrierte Chlorzinklösung, Salpetersäure bei langer Behandlung, besonders in der Kälte, und stark abgekühlte konzentrierte Salzsäure.

Der Appret ist um so stärker, je weiter man die Baumwolle vor Anwendung der Spannung einschrumpfen lässt; die Steifheit kann unter Umständen (bei Anwendung konzentrierter Lösungen und langer Behandlungsdauer) so stark werden, dass ein Ausstrecken bis zur ursprünglichen Dimension nicht mehr möglich ist. In diesem Falle empfiehlt es sich, das Einschrumpfen der Baumwolle mehr oder weniger durch Gespannthalten zu beschränken.

Vorheriges energisches Bleichen der Baumwolle erhöht den Appret.

Die praktische Ausführung des Verfahrens geschieht beispielsweise wie folgt:

Die zweckmässig vorher stark gebleichte Baumwolle wird etwa 10 Minuten lang mit Schwefelsäure von 49,9° Bé behandelt, ausgewaschen, mit Natronlauge von etwa 30° Bé lose behandelt, auf die ursprüngliche Länge gestreckt, ausgewaschen, abgesäuert und nochmals gewaschen. Wendet man stärkere Säure an oder will man schwächeren Appret erzielen, so kann man auch das weitere Einschrumpfen der Baumwolle in der Lauge durch Gespannthalten verhindern und dann nur so weit ausstrecken, wie dasselbe bei der Vorbehandlung mit Säuren eingeschrumpft ist.

Ein ähnlicher Appret lässt sich beispielsweise durch Salpetersäure von 43° Bé (mehrere Stunden lang, bei Anwendung von Kälte in kürzerer Zeit), durch Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19, 2 Stunden lang bei —15° C., durch Chlorzinklösung von etwa 100 Proz. bei höherer Temperatur, durch Schweizers Reagens in der Kälte 5 Minuten lang, durch Natronlauge von etwa 30° Bé und darauffolgende Behandlung mit Schwefelkohlenstoff, durch Natronlauge und darauffolgende Behandlung mit Kupferlösung und Ammoniak erzielen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Appret auf vegetabilischen Faserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass man auf die Fasern lösende oder gelatinierende Mittel, insbesondere konzentrierte Schwefelsäure, Kupferoxdammoniak, Alkalilauge und Kupfersalzammoniak, Alkalilauge und Schwefelkohlenstoff, Chlorzinklösung, konzentrierte Salpetersäure (besonders in der Kälte), stark abgekühlte konzentrierte Salzsäure u. dgl., einwirken lässt und dadurch die Faserstoffe oberflächlich gelatiniert, worauf man sie unter Anwendung von Spannung mercerisiert.

2. Bei dem unter 1. beanspruchten Verfahren die Erhöhung des Apprets durch mehr oder weniger starkes Einschrumpfenlassen der vegetabilischen Faserstoffe in dem Gelatinierungs- oder Mercerisierungsmittel vor der Anwendung der Spannung.

3. Bei dem unter 1. und 2. beanspruchten Verfahren das energische Bleichen der vegetabilischen Faserstoffe vor der Behandlung mit Gelatinierungsmitteln, zwecks Erhöhung des Apprets.

* * *

XXIX

Charles Henry Stearn in Westminster.

Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films und dergl. aus Viskose.

P. No. 108511, Kl. 29.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 18. Oktober 1898 ab.
P.-Anm. veröffentlicht im R.-Anz. vom 18. September 1899.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 4. Dezember 1899.
Patentschrift-Ausgabe: 1900.
Längste Dauer des Patentes: 17. Oktober 1913.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf die Verarbeitung des im Handel unter dem Namen „Viskoid“ oder „Viskose“ erhältlichen wasserlöslichen Cellulosederivates zu Fäden, Bogen, endlosen Längen usw. für verschiedenartige Verwendung, z. B. als Bögen für Druck- und Schreibzwecke, als Films für photographische und kinematographische Zwecke, als Garn zur Herstellung von Geweben u. a. m. Zu diesem Zwecke wird die Viskoselösung, welche durch sorgfältige Bereitung und schliessliche Filtration möglichst homogen gestaltet ist, in bekannter Weise durch ein Fällbad passiert, welches aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitet ist.

In der Anwendung eines Fällbades aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, besteht das Wesen der vorliegenden Erfindung.

Die Darstellung des wasserlöslichen Cellulosederivates „Viskoid“ (Viskose) ist durch die Patentschrift 70999 bekannt geworden; ebenso die Möglichkeit, das Derivat vermittelst Kochsalzlauge oder starken Alkohols aus seiner Lösung zu fällen. Die Patentschrift beschreibt die zur Reinigung der Viskose ausgeführte Fällung mit Alkohol.

Es wurde festgestellt, dass, wenn man zur angegebenen Verarbeitung des Viskoids ein Fällbad aus Kochsalz, Alkohol bezw. den übrigen für die Fällung von Cellulose bekannten Reagentien benutzt, die geformte (fadenförmige, bogenförmige usw.) Ausfällung noch längere Zeit einen klebrigen Zustand beibehält, ausserdem das Ausziehen der Viskoselösung aus der Formöffnung (Loch, Schlitz) langsam erfolgen muss. Es wurde dann gefunden, dass diese und andere, die technische Verwendung zum vorliegenden Zwecke beeinträchtigenden Übelstände wirksam behoben werden, wenn man zur Fällung Ammonsalze, insbesondere Chlorammonium,

anwendet. Durch die Behandlung mit diesen Mitteln verschwindet sofort die Klebrigkeit, derart, dass die Fäden sofort verzwirnt und aufgespult, die Films usw. sogleich aufgebäumt werden können. Zugleich besitzt das gefällte Material eine solche Festigkeit, dass die Bildung einer nur oberflächlichen Haut schon gestattet, die Fäden sehr rasch auszuziehen. Es wird hierdurch ermöglicht, die Erfindung so auszuführen, dass man durch sehr rasche Passage die Form gibt und dann die Vervollständigung der Umwandlung bis in den innersten Kern durch eine Nachbehandlung mit Ammonsalzlösung bezw. Chlorammonium bewirkt. Es wurde sehr zweckmässig gefunden, die Nachbehandlung in der Art auszuführen, dass man anfangs mit kalter, dann mit kochender Lösung behandelt.

Der Erfinder schreibt den ganz wesentlichen technischen Fortschritt, der im Obigen dargelegt ist, der stattfindenden eigentümlichen Reaktion zu: es bildet sich nämlich durch die Einwirkung des Ammonsalzes bezw. Chlorammoniums ein absolut alkalifreies Thioprodukt (10—17 Proz. Schwefelgehalt auf Cellulose berechnet), welches als Cellulose-Ester der Cellulose-Xanthogensäure angesprochen wird.

In Ausführung der Erfindung wird am zweckmässigsten in der nachstehenden Weise verfahren:

Zur Bereitung der Viskose wird reinste gebleichte Cellulose von möglichst lockerer Struktur genommen und die wässerige Lösung des durch die Alkali- und Schwefelkohlenstoffbehandlung erhaltenen Produktes nach längerem, unter Kühlung vorgenommenem Rühren sorgfältig filtriert, wonach man die Lösung noch vermittelst Luftpumpe entlüften kann.

Die filtrierte Lösung, welche man sehr zweckmässig mit einem Gehalt von 9,5 bis 10 Proz. an Cellulose herstellt, wird nun in der bekannten Weise zur Herstellung von Fäden durch ein feines Loch, zur Herstellung von Bogen, Films usw. durch einen feinen Schlitz in das Chlorammoniumbad gespritzt und der Faden bezw. der Film im Bade aufgespult oder aufgebäumt, oder man lässt das Gebilde sich lose auf dem Boden des Bades anhäufen. Zur Herstellung längerer Bahnen bezw. Films, bildet man zweckmässig die Celluloselösung auf eine durch das Bad sich bewegende Unterlage aus, indem man sie ausserhalb des Bades auf letztere auffliessen lässt und von dieser das Produkt innerhalb des Bades beständig durch Aufbäumen ablöst.

Am zweckdienlichsten hat sich die Anwendung eines Chlorammoniumbades von 1,050 bis 1,060 spez. Gew. ergeben.

Das Produkt wird nunmehr etwa 6—12 Stunden lang in ein kaltes, frisches Chlorammoniumbad gelegt und hiernach einige Minuten lang mit Chlorammonium gekocht. Schliesslich befreit man durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Chlorammonium.

Es empfiehlt sich, das Produkt der folgenden Nachbehandlung zu unterziehen: Man taucht einige Zeit in eine kochende Lösung von Natriumkarbonat (Waschsoda), wäscht mit Wasser, behandelt mit einem Bleichbad (z. B. einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium), bis die Färbung weggenommen ist, wäscht gründlich mit Wasser, behandelt mit verdünnter Säure, wäscht wieder und trocknet unter Gespannthalten.

Die erhaltenen Produkte sind durchaus ebenmässig und von befriedigender Stärke; sie ertragen die Behandlung mit einer heissen, starken Sodalösung (Seifenlösung) und sind zu einem äusserst billigen Preise herstellbar.

Patent-Ansprüche:

1. Ein Verfahren, Fäden, Films und dergl. herzustellen durch Passieren einer Viskoselösung in oder durch ein Fällbad, dadurch gekennzeichnet, dass man die filtrierte Viskoselösung in bezw. durch ein aus Ammoniumsalzen, insbesondere Chlorammonium, bereitetes Bad leitet.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. geschützten Verfahrens, bei welcher das im Passierbad erhaltene Produkt einer Nachbehandlung, zunächst während mehrerer Stunden in einem kalten, schliesslich für einige Minuten in einem kochenden Bade aus Ammonsalzen, insbesondere Chlorammonium, unterzogen wird.

* * *

Dr. Edmund Thiele in Barmen.

Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Cellulosefäden.

P. No. 134312, Kl. 29b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 27. Januar 1901 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 17. April 1902.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 14. Juli 1902.
Patentschrift-Ausgabe: 25. August 1902.

Das vorliegende Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die Festigkeit künstlicher Cellulosefäden, insbesondere die Festigkeit

in angefeuchtetem Zustande, bedeutend erhöht werden kann, wenn man die Fäden nach dem Trocknen durch dehydratisierend wirkende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit.

Diese Dehydratisierung der Fäden kann am einfachsten durch Behandeln der trockenen Fäden mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalciumlauge, Alkohol und dergl.) geschehen.

Oder man erhitzt die trockenen Fäden in indifferenten Medien, insbesondere Wasser und Wasserdampf, auf höhere Temperatur. Von wesentlicher Bedeutung ist hierbei, dass die Fäden gut getrocknet (mindestens lufttrocken) sind, bevor sie der höheren Temperatur ausgesetzt werden. Erhitst man frisch gesponnene, noch feuchte Fäden sofort auf höhere Temperatur, wie dies bereits von anderer Seite vorgeschlagen wurde, so wird wohl der nachfolgende Trockenprozess etwas gekürzt, dagegen die Festigkeit nicht erhöht, sondern eher herabgesetzt. Theoretisch dürfte dies darauf zurückzuführen sein, dass das im Innern der frischen Fäden enthaltene, mechanisch gebundene Wasser beim Erhitzen sich gewaltsam Luft macht und dadurch ein Lockern und Zerreissen der Fadenoberfläche, also eine Schwächung des Fadens, herbeiführt, während beim Erhitzen des bereits durch längeres Trocknen von diesem mechanisch gebundenen Wasser befreiten Fadens nur ein langsames und allmähliches Abspalten des Hydratwassers, also ausschliesslich eine Überführung des wenig festen Hydrats in das bedeutend festere Anhydrid ohne gleichzeitige Schwächung durch Zerreissung der Fadenoberfläche stattfindet.

Durch Anwendung trockener Fäden ist man schliesslich auch in der Lage, eine 100° C. überschreitende Temperatur anzuwenden und damit eine energischere Dehydratisierung der Fäden zu bewirken.

Um hierbei eine partielle Überhitzung der Fäden zu vermeiden, empfiehlt es sich, die Erhitzung der trockenen Fäden durch überhitzten Wasserdampf auszuführen.

Die praktische Ausführung des Erfindungsgedankens geschieht beispielsweise wie folgt:

I. Die aus Kupferoxydammoniak-, Chlorzink-, Thiocarbonat- und dergl. Lösungen gesponnenen Fäden werden in üblicher Weise getrocknet, danach mit starker Chlorcalciumlauge behandelt, gewaschen und wieder getrocknet.

II. Oder man überhitzt Wasserdampf auf 105—120° C. und lässt ihn durch die getrockneten Fäden streichen.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit künstlicher Cellulosefäden, dadurch gekennzeichnet, dass die Cellulosefäden nach dem Trocknen durch dehydratisierend wirkende Agentien von ihrem chemisch gebundenen Wasser befreit werden.

2. Eine Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichet, dass die Cellulosefäden nach dem Trocknen mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorcalciumlauge, Alkohol und dergl.) behandelt werden.

3. Eine zweite Ausführungsform des unter 1. beanspruchten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die trockenen Cellulosefäden in indifferenten Medien, inzbesondere Wasser oder Wasserdampf, auf höhere Temperatur erhitzt werden.

4. Bei dem unter 3. beanspruchten Verfahren die Erhitzung der trockenen Cellulosefäden durch überhitzten Wasserdampf.

* * *

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck (Ober-Schlesien).

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.

P. No. 152743, Kl. 29b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 2. Juli 1903 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 22. Februar 1904.
Ertlg. veröffentlich im R.-A, vom 16. Mai 1904.
Patentschrift-Ausgabe: 24. Juni 1904.
Längste Dauer des Patentes: 1. Juli 1918.

Die rohe Viskose enthält eine beträchtliche Menge von Alkalisulfiden, welche bei der bekannten Fällungsbehandung der Viskose mit Ammoniumsalzen mit letzteren in Reaktion treten und unter anderem Veranlassung zur Bildung von Ammoniumsulfid und Ammoniumsulfhydrat geben. Während man nach den Angaben der

amerikanischen Patentschrift 724020 vermuten sollte, dass die Anwesenheit von Alkalisulfiden bei der Herstellung von Fäden aus Viskose unschädlich sei, hat sich ergeben, dass die Behandlung mit Ammoniumsalzen den Fäden noch eine länger anhaltende Klebrigkeit belässt, infolge deren sie beim Verspinnen zusammenhaften und ein steifes hartgriffiges Gespinst liefern. Diese Klebrigkeit bezw. Weichheit verbleibt auch dann, wenn man die Fäden einer Nachbehandlung mit verdünnten Säuren unterzieht.

Zur Beseitigung des besprochenen Übelstandes lässt man gemäss vorliegender Erfindung die aus dem Ammoniumsalzbade kommenden Fäden vor dem Verspinnen die Lösung eines solchen Metallsalzes passieren, welches mit Alkalisulfiden oder Alkali. hydrosulfiden unter Bildung eines unlöslichen Sulfides reagiert. Sehr zweckdienlich ist z. B. eine etwa 10%ige Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul. Durch diese Behandlung wird der grösste Teil des in Sulfidform vorhandenen Schwefels als Eisensulfid teils in der Lösung und teils in und auf dem Faden gefällt, während die Säure des Metallsalzes das Ammoniak in wiedergewinnbarer Form bindet.

Indem nun das auf den Fäden gefällte unlösliche Metallsulfid dieselben mit einem isolierenden Häutchen aus nicht klebender Substanz überzieht, vollzieht sich die Verspinnung, ohne dass ein Zusammenhaften der Fäden eintritt und es wird ein sehr weichgriffiges Gespinst erzeugt.

Ein zweckdienlicher Ersatz für das oben angeführte Eisenoxydulsulfat besteht in löslichen Zinksalzen und Manganoxydulsalzen; im allgemeinen sind alle Salze verwendbar, welche sich mit den in der Viskose enthaltenen Schwefelammoniumverbindungen unter Bildung eines fixen Ammonsalzes zu unlöslichen Sulfidhydraten umsetzen.

Die Bildung der eventuell gefärbten Metallsulfidniederschläge übt keine schädliche Wirkung auf die Qualität des Produktes aus; man kann sie nach gehöriger Erstarrung der Fäden leicht dadurch entfernen, dass man das Gespinst verdünnte Säuren hindurchführt.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose, dadurch gekennzeichnet, dass man der bekannten Behandlung der Viskosefäden mit Ammoniumsalzen eine Behandlung mit einer zur Umsetzung der

dabei gebildeten Schwefelammoniumverbindungen geeigneten Metallsalzlösung folgen lässt, zu dem Zwecke, die für den Spinnprozess schädliche klebrige Beschaffenheit der Fäden zu beseitigen.

* * *

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck in Neudeck (Ober-Schlesien).

Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose.

P. No. 153817, Kl. 29b.
Zusatz zum Patent No. 152743 vom 2. Juli 1903.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 28. Januar 1904 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 5. April 1904.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 27. Juni 1904.
Patentschrift-Ausgabe: 7. September 1904.

Längste Dauer des Patentes: 1. Juli 1918.

Es wurde gefunden, dass das durch das Patent 152743 geschützte Verfahren, nach welchem die Viskosefäden behufs Sicherung gegen Zusammenkleben mit Metallsulfid überzogen werden, auch in der Weise ausgeführt werden kann, dass man das Metallsalz direkt dem Ammoniumsalzbade zusetzt. Wendet man z. B. Eisensulfat an, von welchem man der gesättigten Ammonsalzlösung bis zu 10 Proz. zusetzen kann, so kommen die Fäden ebenso schwarz gefärbt aus dem Fällungsbade, wie sie bei Anwendung getrennter Bäder das Eisensalzbad verlassen.

Die Nachbehandlung erfolgt in gleicher Weise, wie in dem Haupt-Patent beschrieben.

Patent-Anspruch:

Ausführungsform des durch Patent 152743 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass man die Metallsalze unmittelbar dem Ammoniumsalzbade hinzufügt.

* * *

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets.[1])

P. No. 155745, Kl. 29b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 31. Mai 1902 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 13. Mai 1904.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 19. September 1904.
Patentschrift-Ausgabe: 25. Oktober 1904 (1. Aufl.)
und 25. Mai 1905 (2. Aufl.)

Längste Dauer des Patentes: 30. Mai 1917.

Es ist bekannt, aus Lösungen von Kupferoxydammoniakcellulose und von Viskose dadurch Fäden herzustellen, dass man die Lösungen in dünnem Strahle in solche Fällflüssigkeiten treten lässt, welche die Bildung von Cellulosehydrat herbeiführen. Die Verwendung von Kupferoxydammoniakcellulose nun ist deshalb beschränkt, weil für die meisten Zwecke entweder der Preis zu hoch oder die Gegenwart von Kupfer unzulässig ist, während Viskoselösung nicht haltbar ist, indem sie sich nach einiger Zeit regelmässig zersetzt und durch Oxydation, bewirkt durch den Sauerstoff der Luft, Cellulose in unlöslicher Form wieder abscheidet.

Demgegenüber bezweckt die vorliegende Erfindung die Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets mit Hilfe von Cellulosehydratlösungen, welchen keiner dieser Missstände anhaftet. Solche Lösungen werden durch Auflösung von Cellulosehydrat in einer 3- bis 40prozentigen wässerigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung gewonnen. Die Herstellung solcher Lösungen ist bereits bekannt, jedoch haben diese bis jetzt zu dem erwähnten Zwecke niemals Anwendung gefunden. Ferner ist bekannt, dass das Cellulosehydrat aus diesen Lösungen durch Zusatz von Säuren oder Salzen, welche die Bindung des Alkalis herbeiführen, chemisch unverändert wieder abgespalten werden kann. Auf Grund dieses bekannten Vorganges werden bei der Verwendung von Alkalicellu-

---

[1]) Dieses Verfahren hätte eigentlich am Schlusse dieser Sammlung, da es die Herstellung eines „Viskose-Ersatzes" bezweckt, wiedergegeben werden sollen. Mit Rücksicht auf eine eventuelle Anwendung der Viskose als Ausgangsmaterial bei der Herstellung des Alkalicellulosehydrates, habe ich es jedoch vorgezogen, dasselbe an dieser Stelle anzuführen.



losehydratlösungen zum Zwecke der Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films oder Apprets solche Säuren oder Salzlösungen als Fällflüssigkeiten benutzt.

Nachfolgend einige Beispiele zur Durchführung des Verfahrens zwecks Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets mit Hilfe von Alkalicellulosehydratlösungen:

100 Gewichtsteile Kunstseideabfall, wie er sich bei deren Fabrikation und Verwendung ergibt, werden in 1200 Gewichtsteilen Natronlauge von 1,120 spez. Gewicht gelöst. Lässt man nun auf bekannte Weise die so erhaltene gallertartige Lösung durch einen engen Schlitz oder ein Kappillarröhrchen in mässig konzentrierte Säuren, gesättigte konzentrierte saure Salzlösungen, z. B. Bisulfat oder auch Ammoniumsalze, treten, so scheidet sich das Cellulosehydrat in zusammenhängender Form ab, es gibt einen farblosen, ziemlich festen, glänzenden Film oder Faden, der, wie bekannt, weiter behandelt wird.

Oder: In 100 Teile Schwefelsäure von 60° Bé. werden 10 Teile Baumwolle in der Form von gewaschenen, trockenen Baumwollabfällen rasch eingetragen, gut durchgearbeitet, bis alles gleichmässig verteilt ist und das Ganze in dünnem Strahl sofort in viel Wasser unter stetem Rühren eingegossen. Das ausgeschiedene Cellulosehydrat wird gut gewaschen, abgepresst und in 100 Teilen Natronlauge von 1,120 spez. Gewicht gelöst. Wird mit dieser Lösung z. B. Baumwollstoffgewebe imprägniert und darauf durch ein schwaches Säurebad gezogen, so schlägt sich das sich ausscheidende Cellulosehydrat zwischen und auf den Fasern des Gewebes nieder und gibt nach dem Auswaschen und der üblichen Weiterbehandlung dem Gewebe einen festen, glänzenden, unlöslichen Appret.

Auch von dem Cellulosethiokarbonat, der Viskose, kann man ausgehen. Zersetzt man diese Lösung durch längeres Erhitzen auf 90° C. oder dadurch, dass man wässerige Viskoselösung unter stetem Rühren in verdünnte Mineralsäuren usw. giesst, so scheidet sich Cellulosehydrat ab, welches mit Wasser gut gewaschen und ausgepresst wird, um die Beiprodukte zu entfernen. Das so erhaltene feuchte Cellulosehydrat wird nun in möglichst wenig 30prozentiger Natronlauge gelöst. Diese Lösung kann je nach Art ihrer Verwendung mit Wasser entsprechend verdünnt werden. Aus einer derartigen Alkalicellulosehydratlösung erfolgt die Ausscheidung des Cellulosehydrates in gleicher Weise wie bei den anderen oben angeführten Lösungen.

Zum Zwecke der Erhöhung des Glanzes, der Klebkraft oder

der Festigkeit des ausgeschiedenen Produktes benutzt man mit Vorteil einen Zusatz alkalisch gelöster Stoffe, welche sich durch Alkali bindende Mittel ausscheiden lassen, wie z. B. natürliche Seide, Kaseïn, Albumin usw.

Durch die Haltbarkeit der Lösung, die leicht ermöglichte Ausfällbarkeit des Cellulosehydrates, die geringe Menge an Beiprodukten, die leichte, billige und sichere Herstellungsweise, die Mischbarkeit mit anderen alkalisch gelösten Substanzen kann die Alkalicellulosehydratlösung in fast allen Fällen, zu welchen bis jetzt Kupferoxydammoniakcellulose-, Chlorzinkcelluloselösungen, Viskoselösung, Kollodium benutzt werden, Verwendung finden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Alkalicellulosehydratlösung, welche durch Auflösen von Cellulosehydrat in einer 3- bis 40-prozentigen wässerigen Ätzkali- oder Ätznatronlösung gewonnen und in einem Fällbad von Säuren, sauren Salzen und Ammoniumsalzen auf bekannte Art zu Fäden, Films und Apprets verarbeitet wird.

2. Bei dem unter 1. gekennzeichneten Verfahren, die Anwendung von in alkalischen Laugen gelösten Stoffen, wie natürliche Seide, Kaseïn, Albumin usw., als Zusätze zur Alkalicellulosehydratlösung.

* * *

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Rosshaar.

P. No. 125309 Kl. 29b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 7. August 1900 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. v. 20. Mai 1901.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. v. 23. September 1901.
Patentschrift-Ausgabe: 30. Oktober 1901.
Längste Dauer des Patentes: 6. August 1915.

Die bekannten Lösungen von Cellulose, Nitrocellulose, Cellulosederivaten überhaupt für sich oder mit anderen Sub-

stanzen gemischt, welche geeignet sind, durch Einwirkung einer Fällflüssigkeit oder auch an der Luft einen fortlaufenden Faden zu erzeugen, ergeben auch das Ausgangsmaterial für die Herstellung künstlicher Rosshaarfäden.

Das natürliche Rosshaar besteht bekanntlich aus einem ungezwirnten, geschlossenen, ziemlich dicken Faden. Sucht man einen künstlichen Rosshaarfaden aus obigen Materialien dadurch herzustellen, dass man ihn aus einer der Dicke des natürlichen Rosshaares entsprechenden Ausflussöffnung unter Berücksichtigung des Schwindmasses bildet, so zeigt dieser Faden den Übelstand, dass er nur geringe Zugfestigkeit besitzt und sehr spröde ist. Ein Knüpfen dieses Einzelfadens und ein Zusammenknüpfen mehrerer Fäden ist unmöglich, weil er an den geknüpften Stellen ungemein leicht abreisst.

Durch nachstehendes Verfahren wird dieser Übelstand behoben.

An Stelle der Erzeugung eines einzelnen dicken Fadens aus oben genannten Materialien teilt man den Faden in zwei oder mehr entsprechend dünne (jedoch etwas dickere, als bei der Herstellung künstlicher Seide in Anwendung kommende) Fäden, welche man sofort bezw. unmittelbar nach dem Austreten aus dem Spinnröhrchen in eine Erstarrungsflüssigkeit oder Luft zu einem Faden zusammenlaufen lässt. Diese Vereinigung muss so kurze Zeit nach dem Austritte aus dem Spinnröhrchen geschehen, dass die einzelnen Fäden noch die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig so zu verschmelzen, dass sie einen vollständig geschlossenen, dicken rosshaarähnlichen Faden bilden.

Im Gegensatz zu dem bekannten Verfahren der Herstellung von künstlicher Seide (Patentschrift 111333), bei welchem eine grosse Anzahl gesonderter feinster Fädchen, welche, wie bei der natürlichen Seide, durch Zwirnen lose zu einem Faden zusammengehalten werden, wobei die einzelnen Fädchen bei der Erzeugung vermöge ihres nassen Zustandes und um einen gleichmässigen Abzug des Gesamtfadens zu erreichen, vorübergehend adhärieren, müssen sich also bei dem vorliegenden neuen Verfahren die Einzelfäden nach dem Austritt aus dem Spinnorgan zu einem dicken Faden dauernd und vollständig vereinigen bezw. verschmelzen.

Dieser künstliche Rosshaarfaden wird in bekannter Weise weiter behandelt, eventuell denitriert, gefärbt und bietet einen vollkommenen Ersatz für das natürliche Rosshaar.

Dadurch ist der Rosshaarfaden auch geeignet (insbesondere auch durch seine unbeschränkte Länge) zum Verweben in der

Textilindustrie und mit Leuchtsalzen imprägniert zu Glühstrümpfen und karbonisiert zu Glühfäden verwendet werden zu können.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Rosshaar, dadurch gekennzeichnet, dass man zwei oder mehr künstliche Fäden aus Lösungen von Cellulose, Nitrocellulose oder Cellulosederivaten, die etwas dicker sind als die Fäden bei der Herstellung künstlicher Seide, unmittelbar nach ihrer Bildung zusammenlaufen lässt, so dass die Fäden noch die Fähigkeit besitzen, sich gegenseitig zu einem vollständig geschlossenen Einzelfaden zu vereinigen.

* * *

Vereinigte Kunstseidefabriken A.-G. in Frankfurt a. M.

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar.

P. No. 129420 Kl. 29b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 2. Oktober 1900 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. v. 7. November 1901.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. v. 3. Februar 1902.
Patentschrift-Ausgabe: 4. März 1902.
Längste Dauer des Patentes: 1. Oktober 1915.

Das natürliche Pferdehaar ist ein vollkommen glatter, elastischer, ziemlich dicker Faden von begrenzter Länge. Wird solches Haar in der Textil- oder Besatzindustrie verwendet, so hat man wegen der Kürze des Einzelhaares bei der Verarbeitung Spezialmaschinen notwendig oder die einzelnen Haare müssen aneinander geknüpft werden, um einen für ein stetiges Verfahren geeigneten fortlaufenden Faden zu erhalten.

Vorliegendes Verfahren bezweckt nun, einen Faden als Ersatz für Pferdehaar herzustellen, der alle spezifischen Eigenschaften des letzteren, jedoch dessen Nachteile nicht besitzt.

Als Ausgangsmaterial bei dem Verfahren dient ein bereits fertiger Faden aus Baumwolle, Ramie, Cellulose, künstlicher Seide, Viskose, Nitrocellulose o. dgl. von einer dem Pferdehaar ent-

sprechenden Dicke. Dieser Faden wird durch Behandlung in einer Lösung und einer Erstarrungsflüssigkeit in einen glatten geschlossenen und vollständig homogenen Faden umgewandelt.

Durch die Patentschrift 106043 ist ein Verfahren bekannt geworden, bei welchem zur Herstellung eines filzartigen Stoffes durch Auflösen der Oberfläche von faserigen Celluloseschichten und folgendes Ausfällen der teilweise aufgelösten Cellulose die Fasern zu einem Stoffe zusammengeklebt werden.

Bei vorliegendem Verfahren müssen im Gegensatz hierzu die Einzelfasern eines Fadens so verschwinden, dass sich die innere Struktur des Fadens vollständig verliert; die Einzelfasern müssen sich zu einem einzigen dicken Faden ohne Zwischenräume vereinigen.

Zur Verwendung kommt ein Faden aus oben genannten Faserstoffen von solcher Dicke, dass das Endprodukt die Dicke eines Pferdehaares ergibt. Ein solcher vorher gewaschener und getrockneter Faden wird durch ein entsprechendes bekanntes Lösungsmittel des Fadenmaterials gezogen.

So eignet sich beispielsweise für Fäden aus Baumwolle, Ramie, Cellulose, künstlicher Seide oder Viskose besonders eine, so viel Kupferoxyd als erreichbar enthaltende Lösung von Kupferoxydammoniak oder eine konzentrierte wässerige Lösung von Chlorzink oder Schwefelsäure von 1,4 spez. Gewicht; für Fäden aus Nitrocellulose Ätheralkohol.

Die Dauer des Hindurchziehens des Fadens durch das Lösungsmittel hängt von dem Grade der Einwirkung des Lösungsmittels auf den Faden ab und ist sehr wechselnd.

Zeigt der Faden bei dem Austritt aus dem Lösungsmittel die genügende Durchdringung und Ineinanderschmelzung der Fasern, so wird er sogleich durch eine der bekannten Erstarrungsflüssigkeiten gezogen, um eine weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten. Diese Erstarrungsflüssigkeit ist bei Anwendung von Kupferoxydammoniak als Lösungsmittel eine Säure, bei Chlorzink Alkohol, bei Schwefelsäure Wasser, bei Verwendung von Nitrocellulose und Ätheralkohol genügt schon das blosse Aussetzen an die Luft oder auch das Durchziehen des Fadens durch Wasser.

Durch das Hindurchziehen des Fadens wird ein nahezu vollständiges Auflösen der Einzelfaser des Fadens durch das Lösungsmittel bewirkt, welches jedoch nur so weit geht, dass die innere Form des Gesamtfadens wohl verschwindet, die äussere Fadenform jedoch erhalten bleibt.

Durch nachheriges Auswaschen in viel Wasser werden die Lösungs- und Erstarrungsmittel aus dem geschlossenen Faden entfernt. Dieser wird nun auf Haspeln getrocknet und hierauf wie gewöhnlich weiter behandelt, d. h. gefärbt, event. denitriert und gebleicht.

Um etwaige vorkommende fehlerhafte kleine, aus nicht genügend vereinigten Fasern bestehende Stellen des künstlichen Pferdehaares zu verbessern, ohne nochmals den Faden durch das Lösungs- und Erstarrungsmittel durchzuführen, kann zum Schlusse ein Durchziehen des Fadens durch eine Gummi- oder Gelatinelösung oder durch Kollodium erfolgen, wodurch der Fehler verdeckt wird.

Das erhaltene Produkt gleicht in seinem Äusseren und seinen Eigenschaften dem natürlichen Pferdehaar. Es kann wie dieses Verwendung finden, es kann ferner in der Textil- und Besatzindustrie verstrickt und mit Leuchtsalzen imprägniert zu Glühstrümpfen verarbeitet, und karbonisiert als Glühfäden für elektrische Lampen verwendet werden.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar, dadurch gekennzeichnet, dass ein Faden von der dem Pferdehaar entsprechenden Dicke aus Baumwolle, Ramie, Cellulose, Viskose, Nitrocellulose, künstlicher Seide oder dgl. durch ein entsprechendes, bekanntes Lösungsmittel, wie Kupferoxydammoniak, Chlorzink, Ätheralkohol oder Schwefelsäure hindurchgeführt und dadurch die einzelnen Fasern des Fadens so erweicht bezw. aufgelöst werden, dass sie sich zu einem einzigen vollkommen homogenen Faden von glatter, geschlossener Oberfläche vereinigen, wonach dieser Faden durch eine Erstarrungsflüssigkeit gezogen oder der Luft ausgesetzt wird, um die weitere Einwirkung des Lösungsmittels aufzuheben und die Form des geschlossenen Fadens zu erhalten.

2. Eine Ausführungsform, bei welcher der nach dem Verfahren des Anspruchs 1 gewonnene Faden mit Gummilösung, Gelatine oder Kollodium weiter behandelt wird, um etwaige fehlerhafte Stellen des Fadens zu verbessern.

* * *

XLIII

Dr. C. O. Weber in Manchester und *A. Cairns* in Glasgow.

Verfahren zur Herstellung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Kolloiden.

P. No. 138511 Kl. 39b.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 16. Oktober 1901 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 25. September 1902.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 15. Dezember 1902.
Patentschrift-Ausgabe: 20. Januar 1903.
Längste Dauer des Patentes: 15. Oktober 1916.

Der Zweck des vorliegenden Verfahrens besteht im wesentlichen darin, die unter dem Namen Viskose bekannte wässerig-alkalische und kolloidale Lösung von Cellulose homogen mit Kautschuk zu mischen; gleichzeitig kann auch die grosse Menge der der Viskose anhaftenden Verunreinigungen — Ätznatron, Natriumsulfid, Natriumthiokarbonat usw. — entfernt werden, so dass besonders brauchbare Kautschukmischungen erhalten werden.

In der britischen Patentschrift 26695/1896 ist bereits das Bestreben zu Tage getreten, Kautschuk mit Viskose zu mischen. In dieser Patentschrift fehlt aber jeder Hinweis auf die Tatsache, die im vorliegenden Falle von hervorragender Wichtigkeit ist, nämlich dass sich Kautschuk weder mit Viskose an und für sich, noch unter Zuhilfenahme solcher Substanzen homogen mengen lässt, wie solche in der Herstellung von Kautschukmischungen Verwendung finden. Im besonderen ist der grössten Schwierigkeit, nämlich der Beseitigung der Verunreinigungen der Viskose aus den etwa erzielten Mischungen, überhaupt nicht Erwähnung getan.

Ausserdem ist ein Verfahren bekannt, nach welchem eine aus Gelatine, Glycerin, Tannin und Bitumen bestehende kolloidale Masse unter Anwendung von Seifenlösung, der ein bestimmtes Öl — St. Champöl — zugesetzt wurde, mit Kautschuk gemischt wird. Diese Seifenmischung bezw. Emulsion bietet genau dieselben fabrikatorischen Schwierigkeiten, wie die Anwendung der rohen Viskose. Die Entfernung der Verunreinigungen aus der Kautschukmischung, wofür in der Beschreibung jenes Verfahrens kein Weg angedeutet ist, würde äusserst schwierig sein, deren Verbleib in den Mischungen würde aber die daraus hergestellten Produkte

völlig wertlos machen. Im übrigen wäre die Anwendung dieser Seifenemulsion für Viskose-Kautschukmischungen völlig unbrauchbar, da ja die Viskose selbst schon grosse Mengen von Alkalien enthält.

Gegenüber diesen Verfahren haben die Erfinder gefunden, dass die Viskose selbst sich mit grosser Leichtigkeit mit einer ganzen Anzahl organischer Körper emulgieren lässt, und dass, wenn hierzu solche Körper verwendet werden, die selbst ein ausgesprochenes Bestreben besitzen, sich mit Kautschuk zu vereinigen, Viskoseemulsionen entstehen, die sich mit ausserordentlicher Leichtigkeit homogen mit Kautschuk und den anderen in Kautschukmischungen üblichen Zusätzen mischen lassen.

Hierbei ist die von den Erfindern gemachte Beobachtung von grosser Wichtigkeit, nach welcher bei Anwendung solcher Körper zur Emulgierung mit Viskose, welche hierbei feste, halbfeste oder plastische Emulsionen bilden, die so gewonnenen Emulsionen unter geeigneter Behandlung sich von allen der Viskose anhaftenden, wasserlöslichen Verunreinigungen der oben angegebenen Art vollkommen reinigen lassen und sodann in Mischung mit Kautschuk Produkte liefern, deren weitere Verarbeitung und Verwendung ebenso unbeschränkt ist, wie die der gewöhnlichen Kautschukmischungen selbst, sowohl in Bezug auf Weichgummi- als auch in Bezug auf Hartgummiartikel.

Das vorliegende Verfahren besteht nun darin, die wässerigen Lösungen der Viskose mit gewissen organischen Körpern zu emulgieren, die entweder Lösungsmittel für Kautschuk sind oder sich mit demselben mit besonderer Leichtigkeit mischen lassen.

Als solche organische Körper werden flüssige, zähflüssige, halbfeste oder plastische Kohlenwasserstoffe, fette Öle im rohen, gekochten oder geblasenen Zustande, geschwefelte fette Öle, tierische und vegetabilische Fette, Cholesterin (Wollfett), Stearinpech, weiche Harze und harzähnliche Körper wie „Pontianac“ oder die bei der Reinigung der Guttapercha erhältlichen harzähnlichen Substanzen, Terpene, ätherische Öle oder Balsame benutzt.

Von diesen Körpern kann entweder jeder für sich oder aber in beliebiger Mischung mit mehreren anderen der genannten Substanzen Verwendung finden. Es ist jedoch zu bemerken, dass, falls nur einer dieser Körper Verwendung findet, diejenigen vorzuziehen sind, welche bei gewöhnlicher Temperatur halbfest oder plastisch sind. Werden Gemenge angewendet, so empfiehlt es sich, dieselben so zu wählen, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur halbfeste oder plastische Massen bilden.

Man stellt nun zunächst eine hochkonzentrierte Lösung von Viskose nach dem bekannten Verfahren von *Cross* und *Bevan* her unter Benutzung von beliebigem, jedoch homogenem Cellulosematerial. Es ist empfehlenswert, diese Operation so zu leiten, dass ein Kolloid mit einem Gehalt von etwa 20—30 Proz. an reiner Cellulose erhalten wird.

Die Viskose wird nun mit der emulgierenden Substanz oder mit mehreren derselben auf ein Mischwalzwerk gebracht, wie solche in der Kautschukindustrie üblich sind. Wird eine Mischung der oben genannten emulgierenden Substanzen angewendet, so ist es ratsam, diese Substanzen zunächst zu einer homogenen Masse zu vereinigen und dann erst die Emulsion auf dem Walzwerk vorzunehmen.

Während des Beginns dieser Operation ist es empfehlenswert, die Walzen des Mischwerkes kalt zu halten, bis vollkommene Emulsion eingetreten ist. Es werden dann die Walzen allmählich angewärmt und mit der Bearbeitung wird fortgefahren, bis die Masse anfängt, sich in Platten zu rollen.

Das so erhaltene Produkt ist zur sofortigen Weiterverarbeitung mit Kautschuk bezw. Kautschukmischungen fertig. Es enthält jedoch sämtliche die Viskose begleitenden Verunreinigungen und, da diese unter Umständen störend wirken können, so ist die erhaltene Emulsion einem Reinigungsverfahren zu unterwerfen.

Man führt diese Reinigung aus, indem man die nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Emulsion zunächst wenigstens eine Woche in einem mässig warmen Raume lagern lässt und dieselbe darauf auf einem der in der Kautschukindustrie üblichen Nasswalzwerke unter fliessendem Wasser wäscht. Diese Operation ist beendet, sobald das abfliessende Waschwasser neutrale Reaktion zeigt. Die gewaschene Emulsion wird sodann in einem mässig warmen Raum getrocknet, bis sie einen Feuchtigkeitsgehalt von 25—30 Proz. aufweist, worauf sie ohne weiteres gebrauchsfähig ist.

Die Mengenverhältnisse von Viskose bezw. Cellulose und emulgierender organischer Substanz bewegen sich natürlich innerhalb sehr weiter Grenzen. In der Tat lässt sich sagen, dass eine obere Grenze überhaupt nicht existiert in Bezug auf die angewendete Menge Viskose. Es ist jedoch klar, dass, je mehr die Viskose in dem Gemenge überwiegt, desto schwieriger die Darstellung eines homogenen Gemenges der betreffenden Emulsion mit Kautschuk wird. Diese Schwierigkeit vermindert sich in dem Masse, als die organische emulgierende Substanz überwiegt. Trotzdem ist auch

hier dem übermässigen Vorwalten der letzteren eine Grenze gesetzt in dem Umstande, dass ein derartiges Vorwiegen den eigentümlichen technischen Effekt dieser Emulsionen mehr und mehr abschwächt und eventuell ganz zum Verschwinden bringt.

Die besten Resultate werden erhalten, wenn die angewendete Menge emulgierender Substanz nicht weniger als ein Zehntel und nicht mehr als das Doppelte vom Gewicht der angewendeten Cellulose beträgt.

Die wie angegeben dargestellte Emulsion wird mit Kautschuk und den bei seiner Verarbeitung üblichen Zusatzmittel genau in der allgemein üblichen Weise auf Mischwalzwerken zu homogenen Massen vereinigt, die in der Folge wie gewöhnliche Kautschukmischungen vulkanisiert werden. Hierbei ergeben obige Emulsionen den beachtenswerten technischen Effekt, dass die Kautschukmischungen bedeutend grössere Zusätze an mineralischen und anderen Beimengungen vertragen, ohne hart und unelastisch zu werden.

Diese Viskoseemulsionen sind für die Darstellungen aller Kautschukwaren anwendbar, in welchen hohe Dehnbarkeit nicht Haupterfordernis ist. Sie leisten ferner ganz ausgezeichnete Dienste in der Fabrikation von Hartkautschukwaren, die sich durch gute Härte und Zähigkeit auszeichnen.

Die Ausführung des Verfahrens wird durch das folgende Beispiel noch näher erläutert:

10 kg einer Normalcellulose beliebiger Abstammung werden bei gewöhnlicher Temperatur während 10—12 Stunden der Einwirkung einer 18—20prozentigen Lösung von Natriumhydroxyd ausgesetzt und darauf gepresst, bis das Gewicht der gepressten Masse 34—35 kg beträgt. Die so erhaltene Alkalicellulose wird sodann zerkleinert und in einem geschlossenen Gefäss während etwa 3 Stunden mit 6—8 kg Schwefelkohlenstoff behandelt.

Die auf diese Weise erhaltene Viskose wird nun mit einer der ebengenannten organischen Substanzen emulgiert in innerhalb der angegebenen Grenzen liegenden Gewichtsverhältnissen. Zumeist ergeben sich jedoch die besten Resultate bei Anwendung von Gemischen dieser Körper in der Art, dass ein Gemisch eines der flüssigen oder zähflüssigen mit einem der halbfesten oder plastischen Körper hergestellt wird.

Man emulgiert also beispielsweise die aus 10 kg Cellulose erhaltene Viskose mit einem in der Wärme hergestellten Gemenge von 12 kg Pontianac mit 2 kg Mineralöl. Die Emulgierung wird auf einem Kautschukmischwalzwerk zunächst ohne Erwärmung der Walzen durch Dampf ausgeführt. Sobald vollkommene Emulgierung

eingetreten ist, wird jedoch Dampf angestellt und mit der Bearbeitung der Masse fortgefahren, bis dieselbe die Form dicker Platten annimmt.

Die erzielte Emulsion kann nun sofort zur Erzielung von Kautschukmischungen Anwendung finden, jedoch ist vorzuziehen, dieselbe erst zu reinigen. Zu diesem Zwecke wird sie zunächst in einem mässig warmen Raume für einige Tage lagern gelassen und sodann auf einer Kautschukwaschmaschine bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Die so erzielte Masse ist sodann ohne weiteres verwendbar, doch ist es vorteilhafter, den etwa 50 Proz. betragenden Wassergehalt derselben durch Lagern in einem mässig warmen Raum auf ungefähr 25 Proz. zu reduzieren.

Beim Einarbeiten dieser Emulsionen in Kautschukmischungen ist zu beachten, dass erstere nicht dem Kautschuk in der üblichen Weise zugemischt werden, sondern dass zunächst die Emulsion mit den mineralischen und anderen Zusätzen homogen durchgemischt wird und sodann erst dieses Gemenge mit dem Kautschuk vereinigt wird. Dies ist erforderlich, um Fabrikationsschwierigkeiten bei der später stattfindenden Vulkanisation der Mischungen zu vermeiden, die in dem erheblichen Wassergehalt der Emulsion begründet sind.

Patent-Ansprüche:

1. Verfahren zur Darstellung von Produkten aus Kautschuk und Viskoselösungen, dadurch gekennzeichnet, dass zur Erzeugung homogener Gemenge die konzentrierten Viskoselösungen zunächst mit solchen Stoffen, welche sich mit Kautschuk mischen, wie flüssigen, zähflüssigen, halbfesten oder plastischen Kohlenwasserstoffen, fetten Ölen im rohen, gekochten, geblasenen oder geschwefelten Zustande, tierischen und vegetabilischen Fetten, Cholesterin (Wollfett), Stearinpech, weichen Harzen und harzähnlichen Körpern, wie Pontianac oder den bei der Reinigung von Guttapercha erhältlichen harzähnlichen Substanzen, Terpenen, ätherischen Ölen oder Balsamen emulgiert werden.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens nach Anspruch 1, darin bestehend, dass die Viskoseemulsion vor der Mischung mit dem Kautschuk gelagert und zur Beseitigung von Verunreinigungen einem Waschprozess unterworfen wird.

* * *

Louis Gevaert-Naert in Bevere b. Audenarde (Belgien).

Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder durch Imprägnieren von Geweben mit wolliger oder filzähnlicher Oberfläche.

P. No. 127422, Kl. 8i.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 29. September 1900.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 29. August 1901.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 18. November 1901.
Patentschrift-Ausgabe: 18. Januar 1902.
Längste Dauer des Patentes: 28. September 1915.

Das vorliegende Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder und ähnlichen Produkten für Schuhe, Treibriemen, Wagendecken, Gamaschen, Möbel usw. hat den Zweck, ein Produkt zu erzielen, welches nicht wie bei den bisher bekannten Leder-Nachahmungen nur auf der Oberfläche, sondern auch im Innern eine lederartige Beschaffenheit zeigt und dadurch einen besseren Ersatz für das natürliche Leder bildet, als es die bisherigen künstlichen Lederarten vermochten.

Der angegebene Zweck wird nach vorliegender Erfindung im wesentlichen dadurch erreicht, dass das als Grundlage dienende Gewebe oder der Stoff eine gerauhte, woll- oder filzartig gemachte Oberfläche erhält und mit verdünnten Lösungen von Cellulose-Xanthogenat imprägniert wird, worauf noch eine Imprägnierung mit sehr verdünnten Lösungen von Kautschuk und Guttapercha mit oder ohne Zusatz von Dammarharz oder einem anderen Harz oder Asphalt bezw. mit irgend einem fettartigen Körper nachfolgt. Die Imprägnierungen werden zur schnellen und wirksamen Durchführung im Vakuum vorgenommen.

Das auf beiden Oberflächen gerauhte, wollig oder filzähnlich gemachte Gewebe, welches als Grundlage zur Herstellung des künstlichen Leders dient, ist vorteilhaft aus Baumwolle hergestellt, doch ist dies nicht unbedingt erforderlich, und es kann auch ein Gewebe aus einem anderen geeigneten Material verwendet werden. Die Nachahmung des natürlichen Leders wird um so besser gelingen, je stärker die auf dem Gewebe gebildete wollige oder filzige Schicht ist.

Das Cellulose-Xanthogenat wird hergestellt, indem man Abfälle von Lumpen oder Baumwolle mit einer 15prozentigen Lösung von Ätznatron behandelt und die Masse so weit ausdrückt,

dass sie nicht mehr als das Dreifache ihres Gewichtes Flüssigkeit enthält. Man fügt darauf Schwefelkohlenstoff hinzu, und zwar 40 Teile auf 100 Gewichtsteile der verwendeten Abfälle oder Lumpen, und lässt denselben in einem verschlossenen Gefäss einige Stunden lang einwirken, bis das Produkt in Wasser löslich geworden ist, und fügt darauf eine genügende Menge Wasser hinzu, um die gewünschte Konzentration zu erhalten.

Je nachdem man ein mehr oder weniger festes Leder erhalten will, verwendet man Lösungen, welche auf 100 l Wasser 3—8 kg Abfälle erhalten.

Man kann dieser Lösung Leinöl, Ricinusöl, Seife oder ähnliche Substanzen hinzufügen, indessen sind diese Zusätze nicht notwendig, sondern nur nützlich, wenn man die Leder-Nachahmung ohne Zusatz von Kautschuk oder Guttapercha erhalten will. Die Imprägnierung wird im luftleeren Raum vorgenommen, indem man den in Leder überzuführenden Stoff in einen geschlossenen Behälter bringt, welcher luftleer gemacht wird, bevor man Cellulose-Xanthogenatlösung eintreten lässt. Die Imprägnierung im Vakuum ist nicht unbedingt erforderlich, es genügt auch, wenn man den Stoff unmittelbar vor dem Eintauchen über eine Platte oder eine Rolle gleiten lässt, welche durch Dampf erhitzt wird. Auf diese Weise wird die im Gewebe befindliche Luft durch die Wärme ausgetrieben, und beim Eintritt der kalten Celluloselösung entsteht ein unvollständiges Vakuum im Innern des Gewebes, wo- durch die Imprägnierung eine bessere wird. Der mit CelluloseXanthogenat imprägnierte Stoff wird nachher durch Verdampfen der überschüssigen Feuchtigkeit getrocknet und ausgespült.

Der Wollstoff, welcher nach der Fixierung der Cellulose dem Leder ähnelt, wird darauf mit Guttapercha- oder Kautschuklösungen oder einer Mischung beider getränkt, und zwar unter Benutzung eines geeigneten Lösungsmittels, wie Schwefelkohlenstoff oder Benzin. Mittelst Guttapercha allein erhält man künstliches Leder, welches dem natürlichen im Aussehen sehr ähnlich ist. Mittelst Kautschuk allein erhält man geschmeidigere Sorten, wie Gemsleder. In jedem Falle ist die Härte und Geschmeidigkeit der erhaltenen Produkte hauptsächlich von der Konzentration des bei der ersten Operation verwendeten Cellulose-Xanthogenates abhängig.

Man kann die Geschmeidigkeit des Leders vermindern, wenn man Dammarharz oder Asphalt hinzufügt.

Zur Nachahmung mehrerer Arten Leder wendet man beson-

ders Lösungen an, welche aus Guttapercha und Kautschuk gemischt sind.

Der Kautschuk wird im Verhältnis von 15—25 g auf 1 l der Lösung verwendet, während von Guttapercha 50—100 g auf 1 l der Lösung verwendet wird. Die Zufügung des Kautschuks ist nicht unbedingt erforderlich, indessen dient derselbe zur Änderung der Eigenschaften und des Ansehens des Leders. So erhält man beispielsweise sehr gute Ergebnisse, wenn man Dammarharz und Asphalt oder ähnliche Harze im Verhältnis von 2—10 g auf 1 l der Lösung hinzufügt.

Die folgende Zusammenstellung gibt für die zweite Imprägnierung die besten Ergebnisse: 1 l Schwefelkohlenstoff oder Benzin, 20 g Guttapercha, 12 g Kautschuk, 3—5 g Asphalt- oder Dammarharz.

Die Leder-Nachahmungen, welche man erhält, wenn man den zweiten Teil des Verfahrens allein ausführt, sind von hohem Werte, auch dann, wenn man die Imprägnierung mit Cellulose-Xanthogenat fortlässt.

Zur Herstellung des Vakuums und zur Durchführung der Imprägnierung können die verschiedensten Apparate verwendet werden, indessen ist es zur Verminderung der Kosten am zweckmässigsten, sie derart aufzustellen, dass die verdampfte Lösung zurückerhalten wird. Die Konstruktion dieser Apparate ist nicht Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Imprägnierung mit Cellulose-Xanthogenat und ebenso die mit Lösungen von Kautschuk und Guttapercha kann wiederholt werden, wenn man dauerhaftere und undurchdringliche Produkte erhalten will.

Um glatte, schmiegsame und glänzende Stoffe zu erhalten, kann man die Stoffe durch Walzen hindurchgehen lassen, oder man kann sie den Schlussbehandlungen unterwerfen, welchen das gewöhnliche Leder vor seiner Verwendung im Handel unterworfen wird. Ferner kann man eine Lackierung vornehmen, indessen ist dies nur von Nutzen, wenn man Nachahmungen des Glacéleders herstellen will.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung künstlichen Leders zu Schuhen, Treibriemen, Wagendecken und dergl., dadurch gekennzeichnet, dass ein gerauhtes, auf den Oberflächen

wollig oder filzähnlich gemachtes Gewebe mit einer Lösung von Cellulose-Xanthogenat im Vakuum imprägniert und die Cellulose durch Dampf oder dergl. fixiert wird, darauf mit Lösungen von Kautschuk und Guttapercha oder einer Mischung beider im Vakuum imprägniert wird, wobei in letzterem Fall noch ein Zusatz von Dammarharz oder Asphalt gemacht werden kann.

* * *

Charles Frederick Cross und *Edward John Bevan*
in New-Court b. London.

Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetracetat.

P. No. 85329, Kl. 12.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 12. Dezember 1894 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 7. Oktober 1895.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 30. Dezember 1895.
Patentschrift-Ausgabe: 24. Januar 1896 (Erste Auflage) und 26. Oktober 1898 (Zweite Auflage).
Längste Dauer des Patentes: 11. Dezember 1909.

Schon seit langen Jahren sind Acetylderivate der Cellulose bekannt. *Schützenberger* (Compt. rend. 68, 814) erhielt aus 1 Teil Baumwollcellulose und der 6—8fachen Menge Essigsäureanhydrid, als er das Gemisch im geschlossenen Rohr auf 180° C. erhitzte, einen dicken Sirup, angeblich Triacetylcellulose. Später gelang es *Franchimont* (Ber. d. d. chem. Ges. XII, 2059, und XIV, 1290) aus 1 Teil Baumwollcellulose mit der 4fachen Menge Essigsäureanhydrid unter Zusatz geringer Mengen Chlorzink schon bei bedeutend niedrigerer Temperatur, nämlich bei 120—130° C., ähnliche Derivate, jedoch häufig unter Bildung von Nebenprodukten zu erhalten.

Langjährige Versuche der Erfinder (Chemic. News 65, S. 77 und 78; Journ. of the chem. Soc. 1890, S. 1—4, und 1895, S. 435 und S. 447—449) haben gezeigt, dass die angewendeten Temperaturen viel zu hoch sind, um Derivate der unveränderten Cellulose erhalten zu können. Es lassen sich zwar nach der letzteren

Methode *(Franchimont)* wohl bis zu fünf Acetylgruppen einführen, jedoch erleidet die Cellulose dabei eine tiefer gehende Umwandlung, wie aus der Verseifung der gebildeten Acetate hervorgeht. Diese liefert zuerst Essigsäure und Hydrocellulose, welch letztere weiter durch die verseifenden Alkalien verändert wird. Man erhält zum Schluss aldehyd- oder ketonartige Körper, welche *Fehling*sche Lösung stark reduzieren.

Anders verhält es sich bei dem Produkt, welches nach der vorliegenden Methode hergestellt wird. Dasselbe ist ein wahres Celluloseacetat, welches bei der alkalischen Verseifung essigsaures Alkali und unzerstörte Cellulose quantitativ zurückliefert. Dasselbe enthält die nach den jetzigen Anschauungen über Baumwollcellulose höchstmögliche Menge von vier Acetylresten gebunden; nach den jetzigen Anschauungen kann ein fünftes Molekül Essigsäure nur bei Zersetzung der Cellulose eintreten.

Das Verfahren, welches die Erfinder zur Darstellung ihres Cellulosetetracetates anwenden, besteht darin, dass man zuerst ein Zwischenprodukt aus Cellulose und Zinkacetat im Zustande einer lockeren Verbindung, vielleicht auch nur einer innigen Mischung darstellt.

Um das erwähnte Zwischenprodukt zu erhalten, bedient man sich als Ausgangsprodukt der Baumwollcellulose in Form einer ihrer Hydratverbindungen. Die letzeren kann man bekanntlich erhalten durch Fällung aus einer Lösung von Cellulose in Zinkchlorid oder in einer ammoniakalischen Lösung des basischen Kupferkarbonats (Cuproammoniumlösung) oder aus einer Lösung, welche durch Behandlung von roher Cellulose mit kaustischen Alkalien und Schwefelkohlenstoff hergestellt wird, wie beispielsweise in dem englischen Patent 8700, 1892, beschrieben. Das nach einer der vorstehend erwähnten Methoden erhaltene Cellulosehydrat wird mit einer konzentrierten Lösung von Zinkacetat im Verhältnis von ein bis zwei Äquivalenten Zinkacetat auf ein Äquivalent Cellulose, d. h. ungefähr 130 Gewichtsteile krystallisierten Zinkacetats (Trockengewicht) auf 100 Gewichtsteile Trockencellulose in Form von Cellulosehydrat, versetzt und innig vermischt. Die Mischung wird alsdann getrocknet und durch Erhitzen auf 110° C. vollkommen entwässert. Die trockene entwässerte Substanz bildet das Zwischenprodukt, welches gemäss vorliegender Erfindung zur Herstellung von Cellulosetetracetat verwendet werden soll.

Um vermittelst des beschriebenen Zwischenproduktes Cellulosetetracetat herzustellen, wird dasselbe äusserst fein gepulvert und nach und nach mit Acetylchlorid im Verhältnis von 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Zinkacetat [$2 C_2H_3OCl$ auf $Zn(C_4H_6O_4)$] sorgfältig vermischt, wobei die Mischung beständig umgerührt und gut gekühlt wird, so dass die Temperatur unter 30° C. bleibt, so lange, bis die Gesamtmenge des Acetylchlorids hinzugesetzt ist. Man fährt alsdann mit dem Umrühren fort, bis die Reaktion vollständig beendet ist, wobei man darauf achten muss, dass die Temperatur 30° C. nicht überschreitet. Das Reaktionsprodukt wird sorgfältig mit Wasser ausgewaschen, um etwa noch anhaftende Zinksalze zu entfernen, abgepresst und getrocknet. Um etwa noch nicht angegriffene Cellulose von dem erhaltenen Cellulosetetracetat zu trennen, wird das getrocknete Produkt mit Lösungsmitteln behandelt, welche das Cellulosetetracetat lösen, Cellulose selbst jedoch nicht angreifen, wie beispielsweise Chloroform. Die so erhaltene Lösung von Cellulosetetracetat wird abfiltriert oder durch längeres Stehenlassen geklärt. Die filtrierte oder von dem unlöslichen Rückstand abgegossene Lösung ist alsdann zum Gebrauch fertig.

Das zur Herstellung des Cellulosetetracetats benutzte Acetylchlorid kann in Chloroform oder Äthylacetat (welches jedoch frei von Wasser und Alkohol sein muss) gelöst verwendet werden, um die Reaktion zu mässigen und die Temperatur herabzudrücken.

Das in der oben beschriebenen Weise erhaltene Produkt zeigt in seinen physikalischen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit mit den Cellulosenitraten, ist jedoch natürlich nicht explosiv. Aus seiner Lösung in Chloroform wird es in Form von durchscheinenden Häutchen oder Blättchen je nach der Konzentration der Lösung erhalten. Es kann daher vielfach Verwendung finden als Ersatz für Kollodium, beispielsweise zu chirurgischen Verbänden, oder als Firnis in denjenigen Fällen, in welchen bisher Kollodium angewendet wurde. Das Produkt selbst ist fest und kann in verschiedene Formen gebracht werden, je nachdem dasselbe behandelt wird. Es kann in Klumpen oder, wie oben beschrieben, in Form von durchscheinenden Häutchen oder Blättchen erhalten werden. Es hat ferner die Eigenschaft, sich mit Ölen in geeigneten Lösungsmitteln zu vermischen oder zu verbinden.

Aus den Lösungen des Cellulosetetracetats in Ölen erhält man Häutchen von grösserer Weichheit, welche jedoch in demselben

Grade durchscheinend sind, wie die aus Chloroformlösungen erhaltenen Häutchen, und sogar einen schwachen Glanz zeigen.

Ein wesentlicher Punkt bei der Darstellung des Cellulosetetracetats ist der, dass das Zinkacetat nicht, wie bei *Franchimonts* Methode das Zinkchlorid, als Wasser entziehendes Mittel, sondern als acetylierendes Mittel zur Verwendung kommt.

Die wesentlichen Unterschiede der neuen Methode und des neuen Produktes den früheren gegenüber sollen hier nochmals in einer Tabelle kurz zusammengefasst werden:

	Celluloseacetat nach *Franchimont* (aus Essigsäureanhydrid und Cellulose bei Gegenwart von Zinkchlorid bei 120—130° C.)	Celluloseacetat nach *Cross* und *Bevan* (aus Acetylchlorid, Cellulose und Zinkacetat bei 30° C.)
Die Lösung in Chloroform liefert beim Verdunsten	Spröde Häute	Zähe Häute
Die Verseifung mit Natronlauge liefert	Essigsäure und Hydrocellulose, welche weiter zu löslichen aldehydartigen Produkten zersetzt wird.	Essigsäure und Cellulose von normaler Beschaffenheit in quantitativer Ausbeute.

Die *Franchimont*schen Acetate sind technisch wertlos, da sie spröde und leicht zerbrechliche Häute liefern, während das vorliegende Tetracetat überall dort Verwendung finden kann, wo man bisher Kollodium anwendete. Das neue Acetat besitzt dieselben Vorteile wie das Kollodium, ohne die explosiven Eigenschaften der Nitrocellulosepräparate.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetracetat, dadurch gekennzeichnet, dass man die durch Mischen von Cellulosehydrat und Zinkacetatlösung erhaltene Masse bei niedriger Temperatur, sei es für sich oder nach Lösen in indifferenten Mitteln, mit Acetylchlorid behandelt.

* * *

Charles Frederick Cross und *Edward John Bevan*
in New-Court b. London.

Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetracetat.

P. No. 86368, Kl. 12.
Zusatz zum Patent No. 85329 v. 12. Dezember 1894.
Patentiert im Deutschen Reiche v. 11. Oktober 1895 ab.
P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. v. 16. Dezember 1895.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. v. 9. März 1896.
Patentschrift-Ausgabe: 30. März 1896 (Erste Auflage) und
3. Dezember 1898 (Zweite Auflage).
Längste Dauer des Patentes: 11. Dezember 1909.

In dem Patent No. 85329, betreffend die Herstellung von Cellulosetetracetat, ist die Bildung eines Zwischenproduktes durch Vermischen von Cellulosehydrat mit Zinkacetat und Erhitzen der innigen Mischung beschrieben.

Gemäss vorliegender Erfindung wird bei der Herstellung des Cellulosetetracetates das Zinkacetat durch Magnesiumacetat ersetzt, indem man 135 Teile kristallisiertes Magnesiumacetat ($C_4H_6O_4Mg$, $4H_2O$) auf 100 Teile trockenes Cellulosehydrat anwendet und das Produkt durch Erhitzen auf 110° C. gründlich trocknet. Dieses Zwischenprodukt dient zur Herstellung von Cellulosetetracetat in der gleichen Weise wie das unter Verwendung von Zinkacetat erhaltene Zwischenprodukt. Man pulvert das Zwischenprodukt und mischt es allmählich mit Acetylchlorid, indem man 2 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Magnesiumacetat anwendet. Die Ausführung des Verfahrens geschieht in der in dem Haupt-Patente beschriebenen Weise.

Patent-Anspruch:

Eine Abänderung des durch das Patent No. 85329 geschützten Verfahrens zur Herstellung von Cellulosetetracetat, dadurch gekennzeichnet, dass man an Stelle der nach dem Haupt-Patente anzuwendenden Masse von Cellulosehydrat und Zinkacetat ein aus Cellulosehydra- und Magnesiumacetatlösung erhaltenes Zwischenprodukt mit Acetylchlorid behandelt.

* * *

Guido Graf *Henckel-Donnersmarck* in Neudeck i. Schl.

Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat.

P. No. 105347, Kl. 12.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 26. August 1898 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 13. April 1899.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. vom 3. Juli 1899.
Patentschrift-Ausgabe: 12. September 1899.
Längste Dauer des Patentes: 25. August 1913.

Bei der Herstellung von Cellulosetetracetat durch Erhitzen einer äquimolekularen Mischung von Cellulose und Magnesiumacetat oder Zinkacetat mit zwei Molekülen Acetylchlorid, event. unter Zusatz von Essigsäureanhydrid nach den deutschen Patenten No. 85329 und 86368 hat sich ergeben, dass die Ausführung der Verfahren nur in kleinem Massstabe erfolgen kann. Wenn grössere Mengen Cellulosetetracetat in einer einzigen Operation gewonnen werden sollen, so tritt durch den Fortgang der anfänglich langsamen Reaktion eine derartige Erhöhung der Temperatur ein, dass entweder eine Zerstörung des Cellulosetetracetates erfolgt oder das Produkt einen zähen Kuchen bildet, dessen weitere Bearbeitung praktisch fast unmöglich wird.

In dem Patent No. 85329 ist die Verwendung von Chloroform und Aethylacetat als Lösungsmittel bei der Darstellung des Cellulosetetracetates vorgeschlagen worden. Es gelingt jedoch nicht, unter Anwendung der genannten Lösungsmittel eine derartige Regelung des Reaktionsverlaufes herbeizuführen, dass die Gewinnung grösserer Mengen Cellulosetetracetates in einer einzigen Operation möglich ist. Die Reaktion bleibt unter Verwendung der angeführten Lösungsmittel entweder vollständig aus oder führt zu Zwischenprodukten, welche nicht die Eigenschaften des Cellulosetetracetates besitzen.

Es hat sich nun gezeigt, dass bei Ersatz des Chloroforms und Aethylacetates durch andere Lösungsmittel unter Einhaltung einer bestimmten Arbeitsweise die Reaktion derartig geleitet werden kann, dass sie auch bei gleichzeitiger Verarbeitung grösserer Mengen der Acetylierungsmischung zu Cellulosetetracetat führt. Wenn man in der Acetylierungsmischung die Reaktion zunächst eintreten lässt und dann bestimmte Lösungsmittel zusetzt, zuerst in sehr kleinen Mengen, dann jedoch, je nach dem Fortgange der Reaktion, in

grösserem Mengenverhältnis, so wird die Bildung von unverwendbaren Zwischenprodukten vermieden und Cellulosetetracetat in guter Ausbeute und in einer zur weiteren Verarbeitung geeigneten Form erhalten. Unter diesen Umständen verzögert der Zusatz des Lösungsmittels zwar deutlich die Wirkungsfähigkeit der Acetylierungsmischung, vermag aber nicht ein vollkommenes Aufhören der Einwirkung zu veranlassen. In der beschriebenen Wirkung kann die Reaktion leicht geregelt werden, wobei zuletzt eine vollkommen dünne viskose Lösung von Cellulosetetracetat entsteht. Von den in dieser Weise zu benutzenden Lösungsmitteln können nur einige der bekannten indifferenten Lösungsmittel benutzt werden. Es hat sich gezeigt, dass Nitrobenzol und seine Homologen die besten Resultate ergeben.

Bei der Ausführung der Erfindung kann in folgender Weise verfahren werden. Man verwendet 1350 g einer äquimolekularen Mischung von Cellulose und Magnesiumacetat, in welcher Mischung also 720 g Cellulose, vorteilhaft aus Cellulosesulfokarbonat erhalten, und 630 g Magnesiumacetat vorhanden sind. Hierzu gibt man 810 g Acetylchlorid und 450 g Essigsäureanhydrid.

Man bringt diese Mischung in eine Knetmaschine, welche mit einem Mantel zum Erhitzen oder Kühlen versehen ist, und mischt die Masse innig durch. Sobald die Reaktion merklich begonnen hat, gibt man 4,5 l Nitrobenzol oder eines seiner Homologen zunächst in sehr kleinem Anteile hinzu, wobei darauf geachtet werden muss, dass eine weitere Menge nur dann hinzugegeben wird, wenn der vorhergehende Zusatz vollkommen gleichmässig in der Acetylierungsmischung verteilt ist. Die Zusätze werden sowohl nach der Menge wie nach der Zeit, in welcher sie erfolgen, so geregelt, dass der letzte und grösste Anteil des Lösungsmittels ungefähr dann zugesetzt wird, wenn die reagierende Mischung die höchste Temperatur erreicht hat, die nicht 70° übersteigen sollte.

Die Durchmischung der Masse wird dann etwa noch drei Stunden fortgesetzt, worauf eine dünnflüssige Lösung des Tetracetates erhalten wird, die nur noch Spuren niederer Acetate oder unveränderter Cellulose enthält. Diese Lösung wird in noch warmem Zustande abgezogen und sofort in 22,5 l Alkohol eingegossen. Das Acetat scheidet sich in Form feiner weisser Flocken aus, die von der Mutterlauge durch Filtration getrennt werden. Man wäscht mit warmem Alkohol aus, gibt die Waschflüssigkeit zu der Mutterlauge und presst in der Filterpresse ab. Das so erhaltene Pro-

dukt wird ohne vorheriges Trocknen zerkleinert und zu einem sehr dünnen Brei mit Wasser angerührt. Man erhitzt dann zum Kochen, bis die letzten Spuren des organischen Lösungsmittels abgetrieben sind.

Man filtriert das Acetat von neuem und wäscht es zunächst mit warmem Wasser, das leicht mit Salzsäure angesäuert ist, aus, um die letzten Spuren von Magnesiumsalzen zu entfernen. Man wäscht dann weiter mit reinem warmen Wasser aus, bis Neutralität eingetreten ist. Das Produkt wird dann gepresst und bei einer 80° C. nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Von den Homologen des Nitrobenzols sind bisher mit Erfolg als Lösungsmittel bei der Darstellung des Cellulosetetracetates die folgenden verwendet worden: o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroäthylbenzol, p-Nitroäthylbenzol, die Nitroxylole und Nitrocumol aus Isopropylbenzol.

Abgesehen von dem Vorteil, grössere Mengen Cellulosetetracetat in einer Operation herstellen zu können, wodurch die Gewinnung des Cellulosetetracetates fabrikmässig möglich wird, bietet die Anwendung der Lösungsmittel, wie Nitrobenzol und Homologe desselben, in der geschilderten Weise den Vorteil, dass das gewonnene Cellulosetetracetat, welches sich durch Eingiessen des Reaktionsproduktes in Alkohol ausscheidet, feine, gut filtrierbare und zu trocknende Flocken bildet, die nach dem Trocknen ein ausserordentlich helles und weiches Produkt darstellen, das sich schnell in den Lösungsmitteln für Cellulosetetracetat löst. Bei Anwendung von Chloroform oder Äthylacetat erhält man dagegen das Cellulosetetracetat in Form eines Schlammes, der nach dem Trocknen nur schwer und langsam löslich ist. Bei Verwendung von Nitrobenzol und seinen Homologen ist die Wiedergewinnung der benutzten Lösungsmittel ausserdem leichter wie bei Verwendung von Chloroform und Äthylacetat, so dass das Verfahren infolgedessen billiger und besser auszuführen ist.

Patent-Anspruch:

Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat nach D. R.-P. No. 85329 und 86368, dadurch gekennzeichnet, dass Lösungsmittel, wie Nitrobenzol und seine Homologen, nach Einleitung der Reaktion in zunächst kleinen Anteilen, deren Grösse mit dem Fortschreiten der Reaktion wächst, zu der Acetylierungsmischung zugesetzt werden.

* * *

Guido Graf *Henckel-Donnersmarck*, in Neudeck i. Schl.

Verfahren zur Darstellung von Cellulose-Estern.

P. No. 112817, Kl. 12o.

Zusatz zum Patent No. 105347 v. 26. August 1898.

Patentiert im Deutschen Reiche v. 25. November 1898 ab.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. v. 12. März 1900.
Ertlg. veröffentlicht im R.-A. v. 5. Juni 1900.
Patentschrift-Ausgabe: 17. Juli 1900.

Längste Dauer des Patentes: 25. August 1913.

Im Haupt-Patente ist ein Verfahren zur Herstellung von Celluloseacetaten beschrieben worden, welches darin besteht, dass man bei der Behandlung strukturloser Cellulose mit Zink- oder Magnesiumacetat, Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid die Reaktion durch Zusatz eines Verdünnungsmittels, wie Nitrobenzol u. dergl., mässigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft den Ersatz der in dem Verfahren des Haupt-Patentes verwendeten Essigsäure bezw. der Essigsäurederivate durch die analogen Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren. Man erhält so Verbindungen der Cellulose mit den höheren Fettsäuren bezw. den fettaromatischen Säuren, welche von den Essigsäureestern der Cellulose verschieden sind und in mancher Beziehung Vorzüge in ihren Eigenschaften vor den Essigsäurederivaten besitzen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen mischt man äquimolekulare Mengen von strukturloser Cellulose vorteilhaft in der Form, wie sie aus den Lösungen von Cellulosesulfokarbonaten in bekannter Weise abgeschieden ist, und Zink- oder Magnesiumsalz einer Fettsäure. Man kann auch eine Mischung der Zink- und Magnesiumsalze dieser Säuren anwenden. Das Salz oder die Salze werden vorteilhaft in Form einer konzentrierten Lösung angewendet, welche mit der Cellulose innig vermischt wird. Die Mischung wird dann auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Zu der trockenen Mischung fügt man zwei Moleküle eines Säurechlorides und eine kleine Menge, etwa 10 Proz., eines Säureanhydrides hinzu. Säurechlorid und Säureanhydrid sind entweder Derivate der in dem Zink- oder Magnesiumsalz enthaltenen Säure, und zwar einer höheren Fettsäure bezw. fettaromatischen Säure, oder sie können Derivate anderer fetter oder fett-

aromatischer Säuren sein, oder auch es können die angewendeten Zink- bezw. Magnesiumsalze, das Säurechlorid und Anhydrid jedes sich von einer anderen Säure ableiten. Die Mischung von Cellulose, Salz, Chlorid und Anhydrid wird auf dem Wasserbade bis zum Dickwerden erhitzt, worauf man Nitrobenzol hinzufügt, und zwar zuerst in kleinen Anteilen, dann in immer grösseren, entsprechend dem Fortschreiten der Reaktion. Das Nitrobenzol wirkt nur als Verdünnungsmittel, indem es die Reaktion mässigt und regelt und das Zusammenbacken des Produktes zu einer festen Masse verhindert. An Stelle des Nitrobenzols können auch die Homologen des Nitrobenzols, wie o-Nitrotoluol, p-Nitrotoluol, o-Nitroäthylbenzol, p-Nitroäthylbenzol, die Nitroxylole und Nitrocumol aus, Isopropylbenzol, angewendet werden. Der Zusatz des Verdünnungsmittels wird zweckmässig in der Art geregelt, dass die Temperatur der reagierenden Masse nicht höher als 70° ansteigt.

Das Reaktionsprodukt ist eine Lösung, aus welcher der Celluloseester in leichten, voluminösen Flocken abgeschieden wird, wenn die Lösung in Alkohol gegossen wird. Der Alkohol und das bei der Herstellung des Esters verwendete Verdünnungsmittel können wieder gewonnen werden. Der Celluloseester bewahrt beim Auswaschen seine flockige Beschaffenheit, so dass er auch nach dem Trocknen leichte Flocken darstellt, die nicht nur in den Lösungsmitteln des Celluloseacetates löslich sind, sondern die sich ausserdem auch mehr oder minder leicht in Aceton, sowie Essigäther lösen, und zwar nimmt die Löslichkeit in allen diesen Lösungsmitteln mit dem steigenden Molekulargewichte der erhaltenen Ester zu.

Die Ausführung des Verfahrens ist aus folgenden Beispielen ersichtlich.

162 Teile Cellulose, vorteilhaft wie sie aus Lösungen von Cellulosesulfokarbonat erhalten wird, werden mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von 198 Teilen Magnesiumbutyrat vermischt und die Mischung zur Trockne verdampft. Zu dieser Mischung gibt man 213 Teile Butyrylchlorid und eine geringe Menge, etwa 25 Teile, Butyrylanhydrid. Nachdem die Mischung einige Zeit sich selbst überlassen war, steigert sich die Temperatur und die Masse beginnt sich zu verdicken. Man gibt dann in der oben geschilderten Weise allmählich Nitrobenzol hinzu. Die angewendete Gesamtmenge des Nitrobenzols ist für das Endergebnis unwesentlich und hängt daher nur von dem Grade eines genügenden Fliessvermögens ab, um eine spätere Fällung des Cellulosebuttersäureesters zu ermöglichen.

Ein gemischter Ester (z. B. Celluloseacetobutyrat) wird erhalten, wenn die obige Mischung von 162 Teilen von Cellulose mit 198 Teilen von Magnesiumbutyrat mit zwei Molekülen eines vom Butyrylchlorid verschiedenen Säurechlorides behandelt wird. Wenn man 147 Teile Acetylchlorid und etwa 25 Teile Essigsäure- oder Buttersäureanhydrid verwendet, erhält man Celluloseacetobutyrat. Die Reaktion wird genau in der gleichen Weise geleitet. Der erhaltene Körper erweist sich als Celluloseacetobutyrat, da er eine Butyrylgruppe auf drei Acetylgruppen enthält. Von dem Celluloseacetat ist der Körper durch seine Löslichkeit in Aceton unterschieden. Die Einheitlichkeit des Produktes ergibt sich aus seiner Löslichkeit in Aceton, während aus einem mechanischen Gemenge von Cellulosetetracetat und Cellulosetetrabutyrat durch Aceton nur das Butyrat gelöst wird, während das Acetat ungelöst zurückbleibt.

Wenn man die höheren Fettsäuren von der Heptylsäure oder Oenanthylsäure aufwärts anwendet, ist es wünschenswert, die Esterificierung dadurch zu befördern, dass die Mischungen auf Temperaturen nicht über 90—100° erhitzt werden.

Die Fettsäuren, die angewendet werden können, sind die einbasischen Fettsäuren von Essigsäure aufwärts bis $C_{18}H_{36}O_2$ Stearinsäure, Angelicasäure, Hypogaeasäure, sowie auch fettaromatische Säuren, z. B. Phenylessigsäure oder Phenylpropionsäure.

Zur Darstellung von Cellulosepalmitat, welches als Beispiel der Darstellung eines Esters einer hochmolekularen Fettsäure angeführt werden soll, schmilzt man 53,4 Teile Magnesiumpalmitat im Dampfbad und gibt 16,2 Teile Cellulose hinzu. Man mischt gut und lässt bei einer 80° nicht überschreitenden Temperatur vollkommen trocknen. Das Produkt wird fein gemahlen und mit 10 Teilen Essigsäureanhydrid und 48 Teilen Palmitylchlorid vermischt. Die Einwirkung wird bei einer Temperatur von ungefähr 90° ausgeführt. Sobald man an einer kleinen Probe bemerkt, dass die Masse plastisch und zähe wird, gibt man Nitrobenzol in der bei der Darstellung der anderen Ester angegebenen Weise hinzu. Es ist aber besonders darauf zu achten, dass der Zusatz des Nitrobenzols derartig erfolgt, dass eine Unterbrechung der Reaktion nicht eintritt. Man erhält schliesslich eine viskose Lösung. Sie wird in Alkohol gegossen und der so erhaltene Niederschlag in der gleichen Weise wie die anderen Celluloseester gereinigt.

Als Beispiel der Darstellung eines fettaromatischen Esters sei die Darstellung von Cellulosephenylacetat angeführt. Man

verfährt genau, wie in dem Patent 105347 zur Darstellung von Cellulosetetracetat angegeben ist, indem an Stelle des dort benutzten Magnesiumacetats die äquivalente Menge phenylessigsaures Magnesium benutzt wird und an Stelle des Acetylchlorides die äquivalente Menge Phenylessigsäurechlorid verwendet wird. Ein Ersatz des Essigsäureanhydrids durch Phenylessigsäureanhydrid braucht nicht vorgenommen zu werden.

Patent-Anspruch:

Die weitere Ausbildung des durch Patent 105347 geschützten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die Salze das Chlorid und das Anhydrid der Essigsäure oder einzelne dieser Verbindungen durch die entsprechenden Verbindungen der höheren Fettsäuren oder der fettaromatischen Säuren ersetzt werden.

Alfred Lehner in Zürich.

Herstellung von alkalischen Lösungen von Viskose.

D. R. P. A.: L. 16912, Kl. 29b.

Zum Patent angemeldet im Deutschen Reiche am 20. Juni 1902.

P.-Anm. veröffentlicht im R.-A. vom 8. Januar 1903.

Die Lösungen des Cellulosethiokarbonats, der Viskose in Wasser lassen sich bekanntlich in der Technik verschieden anwenden, z. B. zum Aufdruck auf Gewebe, wodurch bei nachherigem Dämpfen Cellulosehydrat sich abscheidet und glänzende Effekte auf dem Gewebe entstehen, oder als Appret, ferner zur Erzeugung von Films oder glänzenden Fäden, indem man die Lösung aus enger Öffnung in Chlorammoniumlösung einfliessen lässt.

Bei der direkten Verarbeitung der Rohviskoselösung zeigt sich nun der Missstand, dass die sich mitausscheidenden schwefelhaltigen Nebenprodukte störend wirken, indem die erzeugten Fabrikate eine weissgelbliche glanzlose Missfarbe besitzen, weshalb ein

vorheriges Ausfällen und Wiederauflösen des Cellulosethiokarbonates zwecks Reinigung notwendig ist.

Ferner besitzen die wässerigen Lösungen der Viskose die unangenehme Eigenschaft, sich sehr rasch von selbst zu zersetzen. Das sich ausscheidende Cellulosehydrat bildet eine feste Gallerte, wodurch eine vorteilhafte Verarbeitung im Grossbetrieb ungemein erschwert wird.

Grössere Haltbarkeit der Viskoselösung und direkt farblose Cellulosehydratausscheidung werden bei Anwendung des nachstehend beschriebenen Verfahrens erreicht.

100 Gewichtsteile Cellulose, nach den bekannten Angaben von *Cross* und *Bevan* auf Viskose verarbeitet, werden in etwa 1800 Gewichtsteile Kali- vder Natronlauge von 1,22 spez. Gew. aufgelöst. Die Lösung erfolgt leichter als mit Wasser allein; dieselbe ist auch dünnflüssiger, würde jedoch, auf Cellulosehydrat direkt weiter verarbeitet, bei deren Ausscheidung ein weissgelbliches, nicht farbloses Produkt liefern. Es wird deshalb die erhaltene alkalische gallertartige Lösung, unter stetem Rühren, auf 60 bis 80° C. erhitzt. Dabei treten Umsetzungen ein; das Alkali scheint auf die Schwefelverbindungen einzuwirken, die Lösung färbt sich dunkler, bleibt jedoch klar, ein charakteristischer Leimgeruch tritt auf, die Lösung koaguliert jedoch weder jetzt noch beim Erkalten.

Für die spätere Verwendung ist es wichtig, so lange und so hoch zu erwärmen, bis eine vollständige Umsetzung stattgefunden hat. Dies wird auf einfache Weise dadurch festgestellt, dass ein Tropfen der heissen Lösung auf eine Glasplatte verstrichen und in konzentrierte, wässerige Chlorammoniumlösung eingetaucht, sogleich ein vollständig farbloses, klares, festes Häutchen gibt. So lange dasselbe noch trüb, weisslich erscheint, ist die Umsetzung unvollständig. Bei weniger hohem Erhitzen, z. B. auf nur 50 bis 60° C. dauert diese Umsetzung mehrere Stunden, während sie bei höherer Temperatur, 70—90° C., rasch erfolgt.

Die nachherige Haltbarkeit der Lösung ist bedingt durch ihren Gehalt an Alkali. Eine Alkalimenge in der Lösung, entsprechend dem Gewichte der zur Viskoseherstellung verwendeten Cellulose, wirkt schon sehr verzögernd auf eine spätere Koagulierung. Am vorteilhaftesten hat sich die Anwendung einer drei- bis vierfachen Gewichtsmenge Ätzkali oder Ätznatron auf einen Teil Cellulose erwiesen.

Die Verwendung dieser Lösung ist die gleiche, wie die der Viskoselösung, nur ist der vorhandene Überschuss an Alkali nach-

her zu neutralisieren, was jedoch keine weiteren Schwierigkeiten bietet. Das ausgeschiedene Cellulosehydrat zeigt sich klar und farblos.

Anspruch der Patentanmeldung:

Verfahren zur Herstellung einer alkalischen gallertartigen Viskoselösung, gekennzeichnet durch Auflösen der Viskose in Kali- oder Natronlauge und darauffolgendes Erwärmen dieser Lösung auf über 40° C. liegende Temperaturen, zum Zwecke, die Haltbarkeit der Lösung zu erhöhen und eine farblose Ausscheidung des Cellulosehydrates durch geeignete Fällungsmitttel zu bewirken.

Verzeichnis der in verschiedenen Staaten geschützten Patente.

Wie bereits im Vorworte zu dieser Monographie hervorgehoben wurde, macht das im Folgenden mitgeteilte Verzeichnis keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Besonders wurden die im Deutschen Reiche, England (Brit. P.), Frankreich, Belgien und in den Vereinigten Staaten von Nord-Amerika (Amer. P.) erteilten Patente berücksichtigt.

Was die Reihenfolge, in welcher die in den verschiedenen Staaten erteilten Patente aufgezählt wurden, betrifft, sei bemerkt, dass zunächst jene, welche Herstellungsverfahren schützen, genannt werden und diesen dann jene, welche sich auf die Anwendung bezw. Anwendungsweise der Viskose beziehen, folgen.

Aus dem Namen des Erfinders, dem Titel des Inhaltes, der Jahreszahl der Anmeldung oder Erteilung lassen sich leicht jene in verschiedenen Staaten erteilten Patente, welche dasselbe Verfahren schützen, erkennen.

Amerikanische Patente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Herstellung einer modifizierten Cellulose". P. No. 604206, erteilt am 17. Mai 1898.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle* (*Cellulose Products Comp.*, Wilmington, Del.). „Behandlung von Viskose und Produkten daraus". P. No. 717355, erteilt am 30. Dezember 1902.

C. F. Cross (übertragen auf *D. C. Spruance*). „Reinigen von Viskose". P. No. 763266 vom 21. Juni 1904.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier.* „Herstellung von Viskose". P. No. 646044, erteilt am 27. März 1900.

Ch. N. Waite (übertragen auf *Cellulose Products Comp.*, Wilmington, Del.). „Verfahren zur Herstellung von Viskose". P. No. 689336, erteilt am 17. Dezember 1901.

Ch. N. Waite (übertragen auf *Cellulose Products Comp*,, Wilmington, Del.). „Behandlung von Viskose“. P. No. 689337, erteilt am 17. Dezember 1901.

L. Naudin (übertragen auf *Société française de la Viscose*, Paris). „Apparat zur Entfernung von Luft und Schwefelkohlenstoff“. P. No. 767421, erteilt am 16. August 1904.

A. Fielding. „Herstellung von Viskose“. P. No. 708760, erteilt am 9. September 1902.

A. Fielding. „Fixieren von Viskose auf Textilstoffen“. P. No. 708761, erteilt am 9. September 1902.

H. Aykroyd und *P. Krais*. „Verfahren zur Erzielung von seidenähnlichen Stoffen aus Cellulosematerialien“. P. No. 657849, erteilt am 11. September 1900.

Ch. Stearn. „Verfahren zur Darstellung von Fäden aus Cellulose“. P. No. 716778 vom 23. Dezember 1902.

Ch. Stearn und *F. T. Woodley*. „Herstellung von Fäden, Blättchen oder Films aus Cellulose“. P. No. 725016, erteilt am 7. April 1903.

F. Lehner und *A. Lehner*. „Darstellung von Cellulosefilms und Cellulosefäden“. P. No. 724620 vom 31. März 1903.

Ch. N. Waite (übertragen auf *General artificial Silk Comp.*, Landsdowne, Pa.). „Verfahren zur Herstellung von Films aus Viskose“. P. No. 759332, erteilt am 10. Mai 1904.

Ch. A. Ernst. „Erzeugung von Fasern aus Viskose“. P. No. 798027 vom 22. August 1905.

R. W. Strehlenert. „Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide“. P. No. 716138 vom 16. Dezember 1902.

E. Thiele. „Herstellung von Fäden aus Celluloselösungen“. P. No. 710819, erteilt am 7. Oktober 1902.

E. Thiele. „Darstellung von künstlicher Seide“. P. No. 750502, erteilt am 26. Januar 1904.

C. O. Weber und *C. F. Cross* (übertragen auf *Frankenburg*). „Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 627031, erteilt am 13. Juni 1899.

C. O. Weber und *C. F. Cross* (übertragen auf *Frankenburg*). „Darstellung von Celluloseestern“, P. No. 632605, erteilt am 5. September 1899.

E. W. Boesch. „Herstellung von Celluloseestern“. P. No. 708456 und P. No. 708457 vom 2. September 1902.

Belgische Patente.

C. F. Cross und *E. J. Bevan*. „Neues Verfahren zur Herstellung löslicher Cellulose". P. No. 103093 vom 11. Januar 1893.

Kontinentale Viskose-Compagnie, G. m. b. H., Breslau. „Herstellung von gereinigter Viskose". P. No. 173643 vom 12. November 1903.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Darstellung von alkalischen Viskoselösungen". P. No 164909 vom 6. August 1902.

Société française de la Viscose. „Appret aus einem Viskoseüberzug". P. No. 173572 vom 9. November 1903.

H. E. Aykroyd und *P. Krais*. „Behandlung farbiger Faserstoffe". P. No. 146685 vom 12. Dezember 1899.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Herstellung von farblosen Cellulosefilms und Cellulosefäden". P. No. 164908 vom 6. August 1902.

Ch. Stearn. „Herstellung von Cellulosefäden". P. No. 169443 vom 31. März 1903.

Ch. Stearn und *C. F. Topham*. „Herstellung oder Behandlung von Viskosefäden". P. No. 174194 vom 9. Dezember 1903.

H. Hennebutte und *A. Mousseu*. „Herstellung von Glanzstoff, Kunstseide oder Viskoseseide". P. No. 180585 vom 12. November 1904.

H. Kaiser. „Herstellung von Viskoselösungen zwecks Bereitung von künstlicher Seide". P. No. 184078 vom 22. April 1905.

S. Pissarew. „Herstellung von Häutchen und Fasern aus Viskose". P. No. 186556 vom 29. August 1905.

Ch. F. Topham. „Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloselösungen". P. No. 157100 vom 15. Juni 1901.

E. Thiele. „Verfahren zur Herstellung künstlicher Seide". P. No. 162701 vom 16. April 1902.

E. Thiele. „Herstellung künstlicher Seide". P. No. 171980 vom 8. August 1903.

C. F. Cross und *E. J. Bevan*. „Herstellung von Celluloseacetat". P. No. 113156 vom 11. Dezember 1894.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 137577 vom 25. August 1898.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Herstellung von Estern der Cellulose". P. No. 138462 vom 19. Oktober 1898.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „**Gewinnung von beständigen und fällbaren Alkalicellulosehydratlösungen für industrielle Verwendung**". P. No. 164907 vom 6. August 1902.

Britische Patente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „**Neues Verfahren zur Herstellung löslicher Cellulose**". P. No. 8700 vom 7. Mai 1892, veröffentlicht am 29. April 1893. (Das erste Patent über Viskose.)

C. F. Cross. „Herstellung löslicher Cellulose". P, No. 4713, 1896.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „**Behandlung der Viskose zwecks Darstellung von nützlichen Produkten aus derselben**". P. No. 3592/1901, veröffentlicht am 15. Januar 1902.

Viscose Syndicate Limited und *C. F. Cross.* „**Reinigen von Viskose**". P. No. 21030/1903, veröffentlicht am 11. November 1903.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „**Herstellung alkalischer Viskoselösungen**". P. No. 17502/1902, veröffentlicht am 6. Mai 1903.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier.* „**Herstellung von Viskose**". P. No. 9577/1899, veröffentlicht am 7. März 1900.

Société française de la Viscose, Paris. „**Apparat zur Behandlung von Viskose**". P. No. 2357/1904, veröffentlicht am 22. Dezember 1904.

A. Fielding, „**Herstellung von Viskose**". P. No. 20397/1901, veröffentlicht am 20. August 1902.

A. Fielding. „**Verwendung der Viskose**". P. No. 20398/1901, veröffentlicht am 3. September 1902.

J. H. Ashwell. „**Verfahren zum Appretieren von Garnen**". P. No. 19912/1901.

Woltereck. „**Herstellung von Kunstseide**". P. No. 3898/1898.

E. Thiele. „**Herstellung von Fäden aus Celluloselösungen**". P. No. 8083/1902, veröffentlicht am 25. März 1902.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „**Herstellung von farblosen Cellulosefilms und Cellulosefäden**". P. No. 17503/1902, veröffentlicht am 17. Juni 1903.

Ch. Stearn. „**Herstellung künstlicher Fäden**". P. No. 1020/1898, 1021/1898 und 1022/1898.

Ch. Stearn und *F. T. Woodley.* „Herstellung von Fäden aus Cellulose". P. No. 2529/1902.

Ch. Stearn. „Herstellung von Fäden aus Cellulose". P. No. 7023/1903, veröffentlicht am 10. Juni 1903.

Ch. Stearn und *C. F. Topham.* „Herstellung oder Behandlung von Garnen oder Fäden aus Viskose". P. No. 16604/1903, veröffentlicht am 29. Juni 1904.

Société française de la Viscose, Paris. „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kunstseidefäden". P. No. 17152/1904, veröffentlicht am 21. Juni 1905.

C. F. Cross und *E. J. Bevan.* „Celluloseacetat". P. No. 9676/1894, veröffentlicht am 17. April 1895.

C. O. Weber, C. F. Cross und *Frankenburg.* „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 18283/1898, veröffentlich am 5. Juli 1899.

C. O. Weber, C. F. Cross und *Frankenburg.* „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 22029/1898.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Darstellung beständiger Alkalilösungen von Cellulosehydrat und Fällung des Hydrates aus ihnen". P. No. 17501/1902, veröffentlicht am 27. Mai 1903.

Dänische Patente.

C. F. Cross. „Verfahren zur Herstellung von Alkalicellulose". P. vom 12. Januar 1897.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier.* „Bleichen von Viskose". P. No. 3258 vom 23. Juli 1900.

C. F. Cross und *C. O. Weber.* „Herstellung von zusammengesetzten Äthern aus Cellulose". P. No. 2636 vom 12. Oktober 1899.

C. F. Cross und *C. O. Weber.* „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 2558 vom 16. September 1899.

Deutsche Reichspatente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt Viskoid". P. No. 70999 vom 13. Januar 1893 ab. (Vgl. Anhang, Seite V.)

C. F. Cross. „Herstellung eines in Wasser löslichen Derivates der Cellulose, genannt Viskoid, gemäss Patent No. 70999". P. No. 92590 vom 21. November 1896 ab. (Vgl. Anhang Seite VIII.)

Viscose Syndicate Limited. „Verfahren zur Reinigung von Cellulosexanthogenat". P. No. 133144 vom 31. März 1901 ab. (Vgl. Anhang, Seite X.)

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier.* „Abänderung des Verfahrens zur Herstellung des als Viskose behandelten Cellulosepräparates". P. No. 117461 vom 18. August 1899 ab. (Vgl. Anhang, Seite XIV.)

E. G. P. Thomas und *J. Bonavita.* „Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände". P. No. 118554 vom 7. Aug. 1900 ab. (Vgl. Anhang, S. XVII.)

E. G. P. Thomas und *J. Bonavita.* „Verfahren zur Herstellung hohler Cellulosegegenstände". P. No. 125416 vom 7. August 1900 ab. (Vgl. Anhang, Seite XVIII.)

Erste österreichisce Sodafabrik. „Verfahren zur Überführung von Pflanzenstoffen, insbesondere Baumwollgeweben, in ein pergamentartigs Produkt". P. No. 115856 vom 22. Oktober 1899 ab. (Vgl. Anhang, S. XXIV.)

Thomas und *Prevost.* „Verfahren zur Erzeugung von haltbarem Appret auf vegetabilischen Faserstoffen mittelst gelatinierend wirkender Mittel und Mercerisieren unter Spannung". P. No. 129883 vom 3. Februar 1900 ab. (Vgl. Anhang, Seite XXVI.)

C. H. Stearn. „Verfahren zur Herstellung von Fäden, Bogen, Films und dgl. aus Viskose". P. No. 108511 vom 18. Oktober 1898 ab. (Vgl. Anhang, Seite XXIX.)

E. Thiele. „Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Cellulosefäden". P. No. 134312 vom 27. Januar 1901 ab. (Vgl. Anhang. Seite XXXI.)

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck. „Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose". P. No. 152743 vom 2. Juli 1903 ab. (Vgl. Anhang, Seite XXXIII.)

Fürst Guido Henckel von Donnersmarck. „Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden aus Viskose". P. No. 153817 vom 28. Januar 1904 ab. (Vgl. Anhang, Seite XXXV.)

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. „Verfahren zur Herstellung künstlicher glänzender Fäden, Films und Apprets". P. No. 155745 vom 31. Mai 1902 ab. (Vergl. Anhang, Seite XXXVI.)

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. „Verfahren zur Darstellung von künstlichem Rosshaar". P. No. 125309 vom 7. August 1900 ab. (Vgl. Anhang, Seite XXXVIII.)

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. „Verfahren zur Herstellung von künstlichem Pferdehaar". P. No. 129426 vom 2. Oktober 1900 ab. (Vgl. Anhang, Seite XL.)

C. O. Weber und *A. Càirns.* „Verfahren zur Herstellung homogener Mischungen von Kautschuk mit organischen Kolloiden".

P. No. 138511 vom 16. Oktober 1901 ab. (Vergl. Anhang, Seite XLIII.)

L. Gevaert-Naert. „Verfahren zur Herstellung von künstlichem Leder durch Imprägnieren von Geweben mit wolliger oder filzähnlicher Oberfläche". P. No. 127422 vom 29. September 1900 ab. (Vgl. Anhang, Seite XLVIII.)

C. F. Cross und *E. J. Bevan.* „Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 85329 vom 12. Dezember 1894 ab. (Vgl. Anhang, Seite LI.)

C. F. Cross und *E. J Bevan.* „Verfahren zur Darstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 86368 vom 11. Oktober 1895 ab. (Vgl. Anhang, Seite LV.)

Graf Henckel von Donnersmarck. „Verfahren zur Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 105347 vom 26. August 1898 ab. (Vgl. Anhang, Seite LVI.)

Graf Henckel von Donnersmarck. „Verfahren zur Darstellung von Celluloseestern". P. No. 112817 vom 25. November 1898 ab. (Vgl. Anhang, Seite LIX.)

•

Société française de la Viscose. „Entfernen von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes". P. No. 163661 vom 2. März 1904 ab.

A. Junkers. „Verfahren zur Herstellung eines Binde- und Fixiermittels für Farben". P. No. 162340 vom 7. Juni 1904 ab.

Ch. F. Topham. „Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloselösung oder dgl." P. No. 125947 vom 22. Dezember 1900 ab.

Ch F. Topham. „Vorrichtung zum Regeln des Zuflusses von flüssigen oder halbflüssigen Stoffen". P. No. 138507 vom 25. Mai 1901 ab.

R. W. Strehlenert. „Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide". P. No. 148038 vom 9. April 1903 ab.

E. Thiele. „Verfahren und Vorrichtung zur Aufsammlung und Weiterverarbeitung von künstlicher Seide". P. No. 133427 vom 22. März 1901 ab.

E. Thiele. „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Seide". P. No. 148889 vom 24. Dezember 1902 ab.

E. Thiele. „Verfahren zur Erzeugung künstlicher Textilfäden aus Celluloselösungen". P. No. 154507 vom 20. Januar 1901 ab, (Erteilt 1904.)

E. Thiele, „Verfahren zur Erzeugung von Fäden aus Celluloselösungen". P. No. 157157, vom 9. März 1901 ab. (Zusatz zum vorgenannten.)

Société française de la Viscose. „Vorrichtung zum Ausrücken der Spinntöpfe an Viskosespinnmaschinen". P. No. 160244, vom 12. August 1904 ab.

Patent-Anmeldungen:

A. Lehner (Vereinigte Kunstseidefahriken-Akt-Ges.). „Herstellung von alkalischen Lösungen von Viskose". P.-Anm. L. 16912 (Kl. 29b) vom 20. Juni 1902. (V. A. S. LXII.)

S. Pissarew. „Herstellung von Fäden und Films aus Viskose". P.-Anm. P. 15330 (Kl. 29) vom 8. Oktober 1903.

Französische Patente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Neues Verfahren zur Herstellung löslicher Cellulose". P. No. 227034 vom 10. Januar 1893.

C. F. Cross. „Abänderung des Verfahrens zur Herstellung löslicher Cellulose". P. No. 261540 vom 23. November 1896.

Viscose Syndicate Limited. „Behandlung der Viskose, um aus ihr nützliche Produkte herzustellen". P. No. 309548 vom 30. März 1901.

Société française de la Viscose. „Reinigung von Cellulosexanthogenat zwecks Darstellung von Viskose". P. No. 334636 vom 14. August 1903.

Société française de la Viscose. „Reinigung von Cellulosexanthogenats zwecks Herstellung von Viskose". Zus.-P. zu P. No. 334636 vom 25. November 1903.

Société française de la Viscose. „Verfahren zur Behandlung von Viskose". P. No. 340563 vom 19. Februar 1904.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Verfahren zur Herstellung von alkalischen Viskoselösungen". P. No. 323473 vom 4. August 1902.

Société française de la Viscose. „Apparat zur Extraktion von Luft und des freien Schwefelkohlenstoffes, die in der Viskose enthalten sind". P. No. 340690 vom 24. Februar 1904.

Société française de la Viscose. „Verwandlung von Cellulosexanthogenat zur Herstellung von Holz-, Horn-, usw. -ersatz". P. No. 351089/1905.

Wegmann und Comp. „Aus einem Viskoseüberzuge gebildeter Appret". P. No. 335598 vom 28. September 1903.

J. R. Subrenat. „Glänzendmachen von pflanzlichen Gespinstfasern als Fäden oder als Gewebe durch Anwendung von Cellulosexanthogenat". P. No. 328179 vom 20. Dezember 1902.

A. Fielding. „Verfahren zur Befestigung von Viskose auf Textil- und anderen Geweben". P. No. 320478 vom 18. April 1902.

Englische Wollenwaren-Manufaktur vorm. Oldroyd and Blakeley. „Verfahren zur Hervorbringung seidenähnlicher Effekte". P. No. 333835 vom 15. Juli 1903.

E. Thiele. „Herstellung von Fäden aus Celluloselösungen". P. No. 320446 vom 16. April 1902.

A. Bardy, „Vergrössern der Widerstandskraft von Cellulosefäden". P. No. 313464 vom 3. August 1901.

A. Bardy, „Herstellung von Seide aus Viskose". P. No. 314554 vom 28. November 1901.

Ch. Stearn. „Herstellung von Cellulosefäden". P. No. 330753 vom 31. März 1903.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Herstellung von farblosen Cellulosefilms und -fäden". P. No. 323474 vom 4. August 1902.

R. W. Strehlenert. „Verfahren und Apparat zum Verspinnen künstlicher Seide". P. No. 263910 vom 10. Oktobee 1898.

Ch. F. Topham. „Vorrichtung zur Herstellung künstlicher Fäden aus Celluloselösungen". P. No. 309541 vom 30. März

Société française de la Viscose. „Herstellung von Viskosefäden". P. No. 334515 vom 8. August 1903.

Société française de la Viscose. „Düsenkopf zum Spinnen von Viskose". P. No. 345343 vom 3. August 1904.

Société française de la Viscose. „Vorrichtung zur Ausrückung der Spinntöpfe für Viskosespinnmaschinen". P. No. 345373 vom 4. August 1904.

Vereinigte Kunstseidefabriken, Akt.-Ges. „Herstellung von Kunstseidefäden, Bändern und Haaren". P. No. 317094 vom 21. Dezember 1901.

Cross und *Bevan.* „Herstellung von Celluloseestern". P. No. 243546 vom 2. Dezember 1894.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 280248 vom 25. August 1898 und Zus.-P. vom 19. Oktober 1898.

Cross. „Herstellung von Cellulosetetracetat". P. No. 282320/1899.

Vereinigte Kunstseide-Fabriken, A.-G. „Gewinnung von beständigen und fällbaren Alkalihydrocelluloselösungen für industrielle Zwecke". P. No. 323475 vom 4 August 1902.

Italienische Patente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Neues Verfahren zur Erzeugung löslicher Cellulose“. Erstes Quartal 1893.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Darstellung löslicher Cellulose“. Viertes Quartal 1898.

Kanadische Patente.

American Viscose Comp. New York. „Herstellung von Cellulose“. P. No. 66000 vom 29. Januar 1900.

The Cellulose Products Comp., Wilmington Delaware. „Chemische Behandlung von Viskose“. P. No. 76638 vom 8. Juli 1902.

D. C. Spruance. „Reinigung von Viskose auf chemischem Wege“. P. No. 85922 vom 8. März 1904.

Ch. H. Stearn. „Verfahren, einen Gewebestoff aus Cellulose (Viskose) herzustellen. P. No. 62831 vom 8. März 1899.

Ch. H. Stearn und *F. T. Woodley.* „Erzeugung von Celluloseartikeln“. P. No. 83099 vom 22. September 1903.

C. O. Weber und *C. F. Cross (J. Frankenburg).* „Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 62188 vom 3. Januar 1899.

C. O. Weber und *C. F. Cross (J. Frankenburg).* „Herstellung von Celluloseestern“. P. No. 63101 vom 22. Mai 1899.

Luxemburgische Patente.

Continentale Viscose Comp., G. m. b. H., Breslau. „Herstellung gereinigter Viskose“. P. No. 5329 vom 12. November 1903.

Ch. H. Stearn. „Herstellung und Verarbeitung von Fäden oder Fasern vermittelst Viskose“. P. No. 5236 vom 10. August 1903.

Ch. H. Stearn. „Verbesserungen an den Apparaten zum Pumpen und Regulieren des Flusses der Celluloselösungen bei der Herstellung derselben“. P. No. 5235 vom 10. August 1903.

Graf Guido Henckel von Donnersmarck. „Neuerungen in der Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 3302 vom 29. August 1898.

Graf Guido Henckel von Donnersmarck. „Neuerungen in der Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 3361 vom 19. Oktober 1898, Zus.-P. zu No. 3302.

Norwegische Patente.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier*. „Ein aus Viskose abgeleitetes Industrieprodukt und dessen Herstellung“. P. No. 8958 vom 23. September 1899.

C. O. Weber und *C. F. Cross*. „Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 7610 vom 25. August 1898.

Österreichische Patente.

C. F. Cross. „Fabrikation von Platten aus Cellulose“. P. vom 9 Februar 1895.

C. F. Cross. „Fabrikation von Papier mit Beihilfe von wasserlöslichen Celluloseverbindungen“. P. vom 15. Juli 1895.

C. F. Cross. „Verbessertes Verfahren zur Herstellung und Reinigung eines wasserlöslichen Stoffes aus Cellulose“. P. vom 26. März 1897.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier*. „Herstellung einer Masse aus Viskoid“. P. No. 4918, erteilt 15. April 1901.

Société française de la Viscose. „Vorrichtung zur Entfernung der Luft und des freien Schwefelkohlenstoffs aus der Viskose“. P. No. 19041 vom 1. August 1904.

Ch. H. Stearn. „Herstellung von Garnen oder Fäden“. P. No. 16112 vom 1. Januar 1904.

Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose, Bruxelles. „Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Cellulosefäden oder dergl. P. No. 21182, erteilt 15. April 1905.

Société française de la Viscose. „Vorrichtung zum Fixieren von Viskosefäden“. P. No. 19037 vom 1. August 1904.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Herstellung von Estern der Cellulose“. P. vom 1. Januar 1899.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Verbesserungen in der Herstellung von Cellulosetetracetat“. P. vom 4. Februar 1899.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Darstellung eines Acetylderivates der Cellulose“. P. No. 8165 vom 1. Februar 1902.

Portugiesische Patente.

C. F. Cross. „Herstellung löslicher Cellulose und von Produkten daraus“. P. No. 2325 vom 16. Juli 1897.

C. F. Cross. „Reinigung von Viskosemassen“. P. No. 4475 vom 12. November 1903.

C. O. Weber und *C. F. Cross*. „Darstellung von Cellulosetetracetat“. P. No. 2899 vom 11. März 1899.

C. O. Weber und *C. F. Cross.* „Fabrikation der Ester der Cellulose". P. No. 2930 vom 11. März 1899.

Russische Patente.

C. F. Cross. „Verbesserung in der Fabrikation von Papier und Pappe durch Behandlung mit löslicher Cellulose". P. vom 24. April 1896 (russische Zeitrechnung).

C. F. Cross. „Verfahren zur Herstellung von strukturlosen Cellulosewürfeln. P. vom 13. Januar 1898.

Viscose Syndicate Limited. „Bearbeitung von Viskose zwecks Gewinnung nützlicher Produkte". P. vom 19. März 1901.

C. O. Weber und *C. F. Cross.* „Darstellung von Cellulosetetracetat". P. vom 14. August 1898.

C. O. Weber und *C. F. Cross.* „Darstellung von Celluloseestern". P. vom 14. Oktober 1898.

Schwedische Patente.

E. Thomas, *J. Bonavita* und *M. Olivier*, „Farb- und geruchlose Viskose, sowie deren Herstellung". P. No. 11657 vom 23. September 1899.

Kontinentale Viskose-Comp., *G. m. b. H.*, Breslau. „Herstellung von gereinigter Viskose". P. No. 19295 vom 8. April 1904.

Schweizerische Patente.

Société française de la Viscose. „Apparat zur Entfernung von Luft und Schwefelkohlenstoff aus Viskose". P. No. 30768 vom 29. Februar 1904.

Ch. H. Stearn. „Künstliche Textilfaser". P. No. 19135 vom 7. Januar 1899.

Société française de la Viscose. „Automatische Maschine zum Festmachen von Viskosefäden". P. No. 30322 vom 5. März 1904.

Spanische Patente.

Kontinentale Viskose, G. m. b. H., Breslau. „Herstellung gereinigter Viskose". P. No. 32857 vom 20. November 1903.

Société française de la Viscose. „Apparat zur Entfernung der in der Viskose enthaltenen Luft und des freien Schwefelkohlenstoffs". P. No. 33511 vom 8. März 1904.

Ch. H. Stearn. „Chemisches Verfahren zur Herstellung von Cellulosefäden". P. No. 31479 vom 16. Mai 1903.

Société générale de soie artificielle par le procédé Viscose, Bruxelles. „Herstellung und Behandlung von Gespinsten und Garnen aus Viskose". P. No. 35496 vom 25. Februar 1905.

Ungarische Patente.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Verfahren zur Auflösung von Cellulose und zur Wiederabscheidung derselben aus der erhaltenen Lösung". P. vom 28. August 1893.

C. F. Cross. „Fabrikation von Platten aus Cellulose". P. vom 9. Januar 1896.

C. F. Cross. „Herstellung von homogenen strukturlosen Celluloseblöcken". P. vom 25. Januar 1898.

Kontinentale Viscose Comp., G. m. b. H., Berlin. „Herstellung gereinigter Viskose". P. vom 12. November 1903.

E. Thomas, J. Bonavita und *M. Olivier.* „Herstellung eines neuen Cellulosederivates". P. vom 22. September 1899.

Société française de la Viscose, Paris. „Apparat zur Entfernung der Luft und des freien Schwefelkohlenstoffs aus der Viskose". P. vom 22. März 1904.

Société française de la Viscose, Paris. „Apparat zum selbsttätigen Fixieren von Viskosefäden". P. vom 23. März 1904.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Verbesserung in der Herstellung von Cellulosetetracetat". P. vom 31. August 1898.

Guido Henckel von Donnersmarck. „Verfahren zur Herstellung von Celluloseestern". P. vom 8. November 1898.

ɔ

ıne
ıärz

stellung
1903.
tfernung
ꝺchwefel-

.stellung von

Periodische Literatur.

Experimentelle Arbeiten.

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Interaction of alkalicellulose and carbon bisulphide: Cellulosethiosulfocarbonates". London, Chem. Soc. Trans. **63** (1893); Journ. Chem. Soc. **1** (1893) 837—845; Journ. Soc. Chem. Ind. 1893, 498; Bull. soc. chim. **9** (1893), 295. (Erster Bericht über Viskose in der Chemical Society: Sitzung vom 20. April 1893, und in der Society of chemical Industry, London Section: Sitzung vom 5. Juni 1893.)

C. F. Cross, E. J. Bevan und *Cl. Beadle.* „Thiokohlensäureester der Cellulose". Ber. d. chem. Ges. **26** (1893), 1090.

C. F. Cross und *E. J. Bevan* (unter Mitwirkung von *Briggs*). „Über die Cellulose-Xanthogensäure". Ber. d. chem. Ges. **34** (1901), 1513.

C. Beadle. „New cellulose derivatives". Journ. of the Franklin Inst. **138** (1894), 100.

C. Beadle. „Viscose and Viscoïd". Journ. of the Franklin Inst. **143** (1897), 1. Chem. News. **75** (1897), 74 u. 86.

H. Seidel. „Über Viskose". Mitteilungen des k. k. technol. Gewerbe-Museums in Wien. Neue Folge **9** (1900), 35.

P. Friedlaender und *H. Seidel.* „Die Chemie der Papierleimung". Mitteilungen des k. k. technol. Gewerbe-Museums in Wien. Neue Folge. **10** (1901), 65.

C. Levi. „Über die Anwendung einiger Leimsubstanzen in der Papierfabrikation". Annuario della Societá Chimica di Milano. **10** (1905), 233.

R. Haller. „Über die Anwendungsarten der Viskose im Zeugdruck". Zeitschrift für Farben- und Textilindustrie **3** (1904), 81.

R. W. Strehlenert. „Über Viskoseseide". Referat: Chem. Ztg. **25** (1901), 597.

R. W. Strehlenert und *Westergren.* „Untersuchungen über Kunstseide". Referat: Chem. Ztg. **25** (1901), 1100.

J. Westergren. „Eigenschaften der Viskoseseide". Teknisk Tidskrift 1901.

K. Süvern und *F. Mach.* „Beiträge zur Kenntnis der Viskoseseide". Lehnes Färber-Ztg. **14** (1903), 54.

W. Massot. „Beiträge zur mikroskopischen Kenntnis neuer Textilfaserstoffe. I. Viskoseseide". Leipz. Monatschr. f. Textil-Ind. **20** (1905), 100.

L. Vignon. „Über die optische Aktivität der Cellulose und ihrer Nitroderivate". Bull. soc. chim. Paris. [3] **31** (1904), 105.

A. Luck und *C. F. Cross.* „Re-investigation of cellulose nitrates". Journ. Soc. Chem. Ind. **19** (1900), 642.

Vorträge.

F. B. Ahrens. „Über Cellulose". Vortrag, gehalten in der dritten Sitzung der Abteilung für angewandte Chemie der 73. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Hamburg 1901. Referat in den diesbezüglichen „Verhandlungen". Leipzig, F. C. W. Vogel. 1901/02. II. Teil, I. Hälfte. Seite 178.

P. Asbrand. „Über Gespinste und Gewebe aus Papierstoff". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 3. Dezember 1902 des Hannoverischen Bezirksvereins deutscher Chemiker. Referat: Zeitschr. f. angew. Chem. **16** (1903), 143.

C. Bardy. „La viscose et le viscoïde". Rapport fait au nom du comité des arts économiques sur la viscose et le viscoïde. Referat: Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale. Mars 1900. (**5** [1900], 398.) — Auszug des ebengenannten Berichtes, verfasst von *B. M. Margosches.* Gummi-Zeitg. **14** (1900), 832.

A. Binz. „Die Mercerisation der Baumwolle". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. Mai 1898 des Rheinischen Bezirksvereins deutscher Chemiker. Referat: Zeitschr. f. angew. Chem. **11** (1898), 595.

G. Bornemann. „Über Cellulose und neuere Umwandlungsprodukte derselben". Vortrag, gehalten (1901) im Naturwissenschaftlichen Verein in Chemnitz. Referat: Wochenblatt für Papierfabrikation **32** (1901), Heft **1** bis 7.

C. F. Cross. „The industrial uses of Cellulose". Vortrag gehalten in den Sitzungen vom 15., 22. und 29. Februar 1897 per Society for the Encouragement of Arts, Manufactures and



Commerce. Referat: Journ. Soc. of Arts **1897**, 684, 703, 715 (Cantor Lectures).

L. Gillet. „Sur les nouvelles applications techniques de la cellulose". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. Mai 1898 der Association belge des Chimistes, Lütticher Abteilung. Referat in dem diesbezüglichen Bulletin (1898) und Chem.-Ztg. **22** (1898), 425.

L. Gottstein. „Die Holzcellulose als Papier- und Textilfaserstoff und die bei ihrer Herstellung entfallenden Abwässer". Vortrag, gehalten in der zweiten Sitzung der Abteilung f. angew. Chemie der 75. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte zu Breslau 1904. Referat: In den diesbezüglichen „Verhandlungen" und Chem.-Ztg. **28** (1904), 925.

E. Herzog. „Über künstliche Seide". Vortrag, gehalten in der dritten Sitzung (4. Juni 1903) der Sektion IV B des fünften internationalen Kongresses für angewandte Chemie. Berlin 1903. Referat: In den diesbezüglichen Berichten. II. Bd. S. 928 (1904).

M. Kitschelt. „Die technische Verwendung der Cellulose". Vortrag, gehalten im Verein für Wahrung der Interessen der Färberei und Druckerei von Rheinland und Westfalen in Düsseldorf 1898. Referat: Lehnes Färber-Ztg. **9** (1898), 261 und 282.

M. Manoukian. „Über Viskose und ihre praktische Verwendung". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 4. Mai 1900 der Chemischen Gesellschaft zu Breslau. Referat: Chem.-Ztg. **24** (1900), 424.

J. Meritt Matthews. „Über künstliche Seide". Vortrag gehalten in der Sitzung vom 22. Januar 1904 der Society of chemical Industry, New York Sektion. Referat: Chem. Ztg. **27** (1903), 136.

M. Müller. „Mechanische Zellstoff-Verspinnung und Verspinnung gelöster Zellstoffverbindungen". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 4. Juni 1903 in der Versammlung von Papiertechnikern in Berlin (anlässlich des fünften internationalen Kongresses für Chemie). Referat: Papier-Zeitung **28** I (1903), 1751.

R. W. Strehlenert. „Über die Darstellung und Anwendung der Viskose". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 15. September 1900 der chemischen Gesellschaft zu Stockholm. Referat: Chem.-Ztg. **24** (1900), 1109.

K. Süvern. „Über künstliche Seide". Vortrag, gehalten in der dritten Sitzung (4. Juni 1903) der Sektion IV B des fünften internationalen Kongresses für angewandte Chemie. Berlin 1903. Referat: In den diesbezüglichen Berichten II. Bd. S. 938 (1904).

K. Süvern. „Mitteilungen über die Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseide". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 21. Juni 1905 des Märkischen Bezirksvereins des Vereins deutscher Chemiker. Referat: Zeitschr. f. angew. Chemie **18** (1905), 1679.

E. Thomas. „Viscose et Viscoïd". Rapport fait au quatrième Congrès international de chimie appliquée. Paris 1900. Referat: Compte rendu in extenso du Congrès. I. Bd. S. 531 (1902).

L. Vossen. „Über die Darstellung und Anwendung der Viskose". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 22. April 1896 der chemischen Gesellschaft für den Reg.-Bez. Aachen. Referat: Chem.-Ztg. **20** (1896), 385.

O. N. Witt. „Die künstlichen Seiden". Vortrag, gehalten in der Sitzung vom 7. März 1904 des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses. Referat: In den diesbezüglichen Sitzungsberichten 1904, 71.

Ausführliche Berichte und Monographien.

C. Bardy. „La viscose et le viscoïde". S. Vorträge; auch als selbständige Druckschrift ausgegeben.

J. Bonavita. „La Viscose". La Nature **1900,** 250.

G. Bornemann. „Über Cellulose und neuere Umwandlungsprodukte derselben". S. Vorträge; auch als Sonderabdruck erschienen.

E. Bronnert. „Emploi de la cellulose pour la fabrication de fils brillants imitant la soie". Bull. soc. ind. Mulhouse. **1900,** 177. — Auszug des ebengenannten Berichtes von *E. Hanausek,* Österr. Chem.-Ztg. **3** (1900), 568.

Cross, Bevan and *Beadle.* „Invention of viscose et industrial developement based in Cellulose-Xanthog." 1892.

C. F. Cross. „The industrial uses of Cellulose". S. Vorträge; auch als selbständige Druckschrift ausgegeben.

C. F. Cross. „Viskose". Breslau 1898.

Cross, Bevan, Beadle et *Olivier.* „La Viscose". Notes pour M. M. les Jurés des Classes 78, 87 et 88. Exposition universelle de Paris 1900.

S. Ferenczi. „Viskose und Viskoid". Zeitschr. f. angew. Chem. **12** (1899), 11.

F. Haber. „Ein neues Cellulosederivat und seine technische Verwendbarkeit". Dinglers polyt. Journal. **294** (1894), 210.

A Haller. „Les soies artificielles, la viscose et ses applications Industrie Textile **20** (1904), 69.

L. Lefèvre. „Weitere Fortschritte in der technischen Verwertung der Cellulose". („Viscose et viscoïde".) Revue générale des mat. color. **1897**, 133 und **1898**, 249; Nature **26** (1898), 146; Lehnes Färber-Ztg. **9** (1898), 190; Leipziger Färber- und Muster-Zeitung **48** (1899), 39.

B. M. Margosches. „Über die Viskose mit besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung in der Textilindustrie". Ztschr. f. d. ges. Textil-Ind. **4** (1900/01), 210, 227, 243, 259, 275, 290 und 307; auch als selbständige Druckschrift ausgegeben. (In letzterer Form vergriffen!)

B. M. Margosches. „Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung. Unter besonderer Berücksichtigung ihrer Verwertung für textilindustrielle Zwecke". Zeitschr. f. d. ges. Textil-Ind. **7** (1903/04), 601, 615, 643, 657, 671, 685, 699 und 713, **8** (1904/05), 57, 71, 85, 337, 519, 533, 561, 575, 589 und 617, **9** (1905/06), 61, 75, 89 und 173.

M. Olivier et *E. Thomas.* „La Viscose". Paris 1900.

M. Prud'homme. „Viscose". Monit. teint. **46**, 213.

E. Thomas. „Viskose et Viscoid". S. Vorträge.

O. N. Witt. „Die künstlichen Seiden". S. Vorträge; auch als selbständige Druckschrift ausgegeben.

Kleinere Berichte.

F. Arledter. „Leimung mit Viskose". Papier-Zeitung **1897** II, 3396.

R. Bernard. „Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide". Monit. scient. **1905**, 321. — Ausführliches Referat dieser Arbeit, versehen mit kritischen Bemerkungen von *Heermann*, Zeitschr. f. Farben- und Textil-Industrie **4** (1905), 357.

Cross, Bevan and *Beadle.* „New cellulose derivatives and their industrial applications". Chemical Ind. **12** (1893), 498; Sc. Amer. Suppl. **36** (1893), 14708.

Faust. „Darstellung und Verwendung der Viskose". Papierfabrikant, Monatsausgabe **1904**. 655.

W. M. Gardner. „Über das Mercerisieren der Baumwollfaser. Über Cellulosethiokarbonat". Dyers Trade Journ. **1896**; Muster-Ztg. **45** (1896), 507.

W. M. Gardner. „Cellulose and Celluloseproducts". The Textile Manufacturer **25** (1899), 153.

R. Hartmann. „Die Druckerei und Färberei auf der Weltausstellung in Paris 1900". Unter Benutzung des Werkes „La toile peinte à l'Exposition universelle de Paris von *J. Dépierre*

(1902) und des offiziellen Berichtes von *Prud'homme.* Moniteur scientifique 1902". Zeitschr. für Farben- und Textilchemie **1** (1902), 333.

E. C. Kayser. „Einige Beobachtungen und Vorschläge für den Zeugdruck. II. Teil". Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie **1** (1902), 575.

C. Kurz. „Die Oxycellulose im Zeugdruck". Zeitschr. f. Farben- und Textilchemie". **1** (1902), 46.

Little. „Cellulose in the textile industries". The Textile Manufacturer **26** (1900), 322.

M. Prud'homme. „Chemische Produkte und Farbstoffe, Bleicherei, Färberei und Druckerei von Textilstoffen auf der Pariser Weltausstellung 1900". (Bericht über die Klasse 78.) Revue générale des matières colorantes **1902.** Anhang S. 145—185.

Schulze. „Viskose und Viskoid". Gummi-Ztg. **12** (1897), 21.

W. Vieweg. „Über die chemische Industrie organischer Produkte in den Vereinigten Staaten". (Nach den Berichten des fünften internationalen Kongresses für angewandte Chemie in Berlin 1903.) Chem. Zeitschr. **3** (1904), 418.

C. O. Weber. „Über ein neues Celluloseprodukt". Gummi-Ztg. **14** (1899), 49.

J. Wolff. „Un nouveau dérivé de la Cellulose: la viscose". Revue de chimie industrielle **1896**, 251.

— „Eine neue Celluloseverbindung". Gummi-Ztg. **9** (1895), 3.

— „Viskose und Viskoid (Cellulosethiokarbonat)". Gummi-Ztg. **12** (1897), 164.

— „Cellulose Ahreades". Textile Manufacturer **29** (1903), 283.

— „Verschiedene Leimarten". Papierfabrikant, Monatsausgabe **1903**, 521.

— „Viskose als Appretur oder Schlichte füz Textilstoffe". Leipziger Färber-Zeitung **54** (1905), 402.

Berichte über die Fortschritte auf dem Gebiete der Viskose.

(Jahres- und andere fortlaufende Berichte.)

L. E. Andès. „Über Neuerungen auf dem Gebiete der Fabrikation von Klebemitteln". Chem.-Ztg. **27** (1903), 190.

L. E. Andès. „Über Neuerungen in der Fabrikation von Celluloid und ähnlichen Stoffen". Chem.Ztg. **26** (1902), 475 und **27** (1903), 218.

A. Buntrock. „Neuere Verfahren zur Erzeugung von Seidenglanz auf Baumwolle und die Mercerisation der Baumwolle". Prometheus **8** (1897), 676.

A. Buntrock. „Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Veredelung der Gespinstfasern I. und II. Quartal 1898". Zeitschr. f. angew. Chem. **11** (1898), 981.

Ernst. „Neuere Arbeiten zur Chemie der Cellulose". Lehnes Färber-Ztg. **12** (1901), 214.

E. Kirchner. „Neuerungen in der Papierfabrikation". Chem.-Ztg. **22** (1898), 719.

R. Loewenthal. „Über Neuerungen auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Spinnfasern". Chem.-Ztg. **18** (1894), 858; **19** (1895), 524; **23** (1899), 742; **26** (1902), 752.

B. M. Margosches. „Technische Fortschritte auf dem Gebiete der Viskose". Erster Bericht: Celluloid-Ind. **2** (1901/02), 41. Zweiter Bericht: Celluloid-Ind. **4** (1903/04), 16.

W. Massot. „Neuerungen auf dem Gebiete der Faser- und Spinnstoffe". Zeitschr. f. angew. Chem. **17** (1904), 854 und **18** (1905), 1041 und 1089.

K. Süvern. „Neuere Cellulosederivate in der Patentliteratur". Lehnes Färber-Ztg. **10** (1899), 340.

K. Süvern. „Die Verfahren zur Darstellung künstlicher Seide". Lehnes Färber-Ztg. **10** (1899), 169, 189 und 208.

K. Süvern. „Textil-Industrie". Chemische Zeitschrift **1** (1901/02), 185 und 412; **2** (1902/03), 437 und 539; **3** (1903/1904), 75, 454 und 807; **4** (1905), 539.

E. Thiele. „Neuerungen auf dem Gebiete der künstlichen Seide". Zeitschr. f. Farben- und Textil-Chemie **1** (1902), 73.

E. Thiele „Neuerungen auf dem Gebiete der Kunstseide in den Jahren 1902 und 1903". Chem.-Ztg. **28** (1904), 715.

C. O. Weber. „Über Neuerungen in der Celluloseindustrie". Zeitschr. f. angew. Chem. **12** (1899), 5.

O. N. Witt und *A. Buntrock.* „Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern seit 1893". Dinglers polytechn. Journ. **295** (1895), 233.

— „Fortschritte auf dem Gebiete der Druckerei". Österr. Wollen- und Leinen-Ind. **1899**, 11.

Verzeichnis einiger Werke, in welchen die Viskose angeführt bezw. besprochen wird.

L. E. Andès. „Die Harzprodukte". Hartlebens Verlag (Chem. techn. Bibliothek Bd. 283) 1904.



J. Bersch. „Cellulose, Celluloseprodukte und Kautschuksurrogate". Wien und Leipzig. A. Hartlebens Verlag. (Chem.-techn. Bibliothek, Bd. 269.) 1903.

Cross et *Bevan.* „La Cellulose". Etude de la cellulose au point de vue chimique et de ses rapports avec l'historie naturelle et les usages industriels. Traduction française d'après l'édition anglaise („Cellulose", *C. F. Cross, E. J. Bevan* and *C. Beadle*) de 1895 par *R. G. Lévy* et *E. Thomas.* Revu et mis à jour par les auteurs. Paris, Masson et Cie. 1900.

A. Haller. „Les industries chimiques et pharmaceutiques". Rapport sur les industries à l'Exposition de Paris 1900. Paris, Gaulthier-Villars. 1903.

E. Hanausek. „Erdmann-Königs Grundriss der allgemeinen Warenkunde". Dreizehnte Auflage. Leipzig, J. A. Barth, 1901.

S. Lehner. „Die Kitte und Klebmittel". Sechste Auflage. Wien und Leipzig, Hartleben. 1904.

E. Müller und *A. Haussner.* „Die Herstellung und Prüfung des Papiers". Berlin. W. und S. Loewenthal 1905.

H. Ost. „Lehrbuch der chemischen Technologie". Fünfte Auflage. Hannover, Gebr. Jaenecke. 1903.

R. Scherer. „Das Kaseïn, seine Darstellung und techn. Verwendung". Wien und Leipzig, A. Hartlebens Verlag. (Chem.-techn. Bibliothek Bd. 288.) 1905.

v. Schwartz. „Handbuch zur Erkennung, Beurteilung und Verhütung der Feuers- und Explosionsgefahr chemisch-technischer Stoffe und Betriebsanlagen". Konstanz, E. Ackermann. 1902.

H. Silbermann. „Fortschritte auf dem Gebiete der chemischen Technologie der Gespinstfasern" 1885—1900. Zweiter Teil: „Verfahren und Methoden". Dresden, G. Kühtmann. 1903.

K. Süvern. „Die künstliche Seide. Ihre Herrstellung, Eigenschaften und Verwendung". Berlin, Springer. 1900.

E. Valenta. „Das Papier, seine Herstellung, Eigenschaften, Verwendung in der graphischen Drucktechnik, Prüfung usw." („Die Rohstoffe des graphischen Darstellungsgewerbes", Bd. 1.) Halle, W. Knapp. 1904.



Druck von Hallberg & Büchting (Inh. L. A. Klepzig), Leipzig.


TS1145
M3
209579
Marguerite



